(19) 世界知的所有権機関 国際事務局



(43) 国際公開日 2001 年2 月8 日 (08.02.2001)

PCT

(10) 国際公開番号 WO 01/09256 A1

(51) 国際特許分類⁷: C09D 11/00, C09B 25/00, 29/42

(21) 国際出願番号:

PCT/JP00/04973

(22) 国際出願日:

2000年7月26日(26.07.2000)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ:

特願平11/215070 1999年7月29日(29.07.1999) JP 特願平11/223982 1999年8月6日(06.08.1999) JP 特願平11/235288 1999年8月23日(23.08.1999) JP 特願平11/255772 1999年9月9日(09.09.1999) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三井化 学株式会社 (MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒 100-6070 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 松崎賴明 (MAT-SUZAKI, Yoriaki) [JP/JP]; 〒299-0125 千葉県市原币

N

有秋台西2-5-C16-104 Chiba (JP). 大熊 正 (OKUMA, Tadashi) [JP/JP]; 〒299-0125 干葉県市原市有秋台西2-5-C16-103 Chiba (JP). 大井 龍 (OI, Ryu) [JP/JP]; 〒247-0008 神奈川県横浜市栄区本郷台3-33-6 Kanagawa (JP). 高後 修 (KOHGO, Osamu) [JP/JP]; 〒244-0842 神奈川県横浜市栄区飯島町2882-1-21 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 最上正太郎(MOGAMI, Shotaro); 〒107-0052 東京都港区赤坂一丁目8番1号 永谷シティプラザ201 号 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (DE, FR, GB).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される 各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語 のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: YELLOW COMPOUND AND WATER-BASED INK-JET RECORDING INK CONTAINING THE COMPOUND

(54) 発明の名称: イエロー系化合物、および該化合物を用いたインクジェット記録用水系インク

(57) Abstract: A water-based ink-jet recording ink which comprises as major components a water-insoluble dye, water, and a resin and is in the form of an emulsion, characterized by containing at least one yellow dye selected from the group consisting of quinophthalone compounds represented by general formula (1) and pyridone azo compounds represented by general formula (2). It is excellent in light resistance and storage stability. Especially when used as an ink-jet recording ink, the water-based ink can form a high-quality image free from blurring. The image recorded has excellent water resistance.

(57) 要約:

水に不溶の色素、水および樹脂を少なくとも主成分とし、エマルションを形成しているインクジェット記録用水系インクにおいて、一般式(1)

$$R_1$$
 R_2
 R_3
 R_3
 R_3

で表されるキノフタロン化合物および一般式(2)

$$\begin{array}{c|c}
R_{5} & R_{7} & R_{12} & CN \\
R_{9} & N=N & N=N \\
R_{10} & R_{11} & HO & R_{13}
\end{array}$$

で表されるピリドンアゾ化合物からなる群から選ばれる少なくとも一種 のイエロー系色素を含有することを特徴とする、耐光性、保存安定性に 優れた性能を示すインクジェット記録用水系インクであり、特にインク ジェット記録方式のインクとして高品位で滲みのない画像形成が可能で、 記録画像も耐水性に優れた特性を有する。

明細書

イエロー系化合物、および該化合物を用いたインクジェット記録用水系 インク

5

10

技術分野

本発明は、インクジェット記録方式に好適に用いられるインクジェット記録用インクに関する。特に、インクジェット記録用水系インクのイエロー系色素として有効な化合物及びこれを用いたインクジェット記録用水系インクに関する。

技術背景

通常、インクジェット記録方式の記録用インクとしては、水系インクが用いられている。水系インクは、基本的に色素、水及び有機溶剤から構成され、臭気、人体及び周辺環境への安全性を配慮して、水を主溶媒とするインクとなっている。

また、色素としては、一般的には酸性染料、塩基性染料、反応性染料、及び直接性染料等の水溶性染料が使用されている。インクジェット記録用インク及び色素に関しては、以下に示す様々な要求特性、すなわち、

- 20 (1) インクの粘度、表面張力、比電導度、密度、 p H 等の物性値が適 当であること、
 - (2) インクの長期保存安定性が良好であること、
 - (3) 溶解成分の溶解安定性が高く、ノズルを目詰まりさせないこと、
 - (4) 被記録材での速乾性が良好であること、
- 25 (5) 記録画像が鮮明であり、耐光性、耐水性が良好であること、 が挙げられるが、現状では、全ての特性を満足するに至っていない。

10

特に、通常使用されている水系インクの場合、水溶性染料を使用しているために、記録画像に水が掛かった場合、染料が溶出し、記録画像が 滲んだり、消失してしまうなど、耐水性に大きな問題がある。

したがって、現在、耐水性向上に注力した様々な検討がなされている。例えば、顔料または油溶性染料を色素として用いるインクや、水溶性染料を用いた水性インクに有機溶剤や樹脂等を添加する方法等の検討がされている。しかし、顔料を用いた場合には、分散安定性が悪く保存安定性が不良であったり、ノズルの目詰まりを引き起こす等の問題があった。油溶性染料を用いた場合には有機溶剤を用いているため、臭気等の環境衛生等に問題があったり、インクの滲みが大きく画像品位の低下を招くなどの問題があった。

また、添加剤を加えたインクの場合でも、保存安定性が不良であったり、ノズルの目詰まり、あるいはインクが高粘度化しインクの飛翔が悪い等の問題点もあった。

15 最近では、特開平6-340835号公報等に、染料または顔料によって着色されたポリエステル樹脂を分散質とする水系分散体を用いるインクが記載されている。しかし、顔料については、依然として前記の問題が残されており、染料についても樹脂との相溶性が悪いため、インク中に析出物が現れ、保存安定性が不良となり、ノズルの目詰まりを引き起こす等の問題を依然として抱えている。

以上のように、特にインクジェット記録方式に用いられるインクの諸特性は、色素固有の特性に影響されるところが大きく、前記の諸要求特性を満たす色素の創出が極めて重要である。

本発明の目的は、有機溶媒への溶解性が高く、耐水性に優れ、さらに 25 耐光性、樹脂との相溶性に優れた色素、並びにこれを用いた、耐水性、 耐光性、かつ保存安定性に優れたインクジェット記録方式に最適のイエ ロー系のインクジェット記録用水系インクを提供することである。

発明の開示

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、一般式 (1) で表される化合物および一般式 (2) で表される化合物が、上記 目的に適う色素であることを見出し、本発明を完成するに到った。

すなわち、本発明は、下記の①~⑮に関するものである。

①. 水に不溶の色素、水および樹脂を少なくとも主成分とし、エマルジョンを形成しているインクジェット記録用水系インクにおいて、

10 一般式(1):

15

〔式中、 $R_1 \sim R_3$ はそれぞれ独立に、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、 $-CONR_4R_5$ 、または $-COOR_6$ ($R_4 \sim R_6$ はそれぞれ独立に、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、または置換されていてもよいアリール基を表す)を表す。但し、 $R_1 \sim R_3$ の全てが同時に水素原子になることはない。〕で表されるキノフタロン化合物および一般式(2)

$$R_{9} \longrightarrow R_{10} \qquad R_{11} \qquad R_{12} \longrightarrow CN$$

$$R_{10} \longrightarrow R_{11} \qquad R_{12} \longrightarrow CN$$

$$R_{13} \longrightarrow R_{13} \qquad (2)$$

 ${ {\rm d} {\rm d}$

ルコキシ基、置換されていてもよいアリール基、置換されていてもよい アリールオキシ基、水酸基、 $-NR_{14}R_{15}$ (ただし、 R_{14} 、 R_{15} は それぞれ独立に、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、または アラルキル基を表す)、-СОХ, [ただし、Х,は、置換されていても よいアルコキシ基、置換されていてもよいアリールオキシ基、-NR, 5 。R」、(ただし、R」。、R」、はそれぞれ独立に、水素原子、置換され ていてもよいアルキル基、アラルキル基、または置換されていてもよい アリール基を表す)を表す〕、-COO(CH,),-COX,、-OC OX_3 、または $-NHCOX_4$ (ただし、 $X_2 \sim X_4$ は置換されていても 10 よいアルキル基、アラルキル基、置換されていてもよいアリール基、置 換されていてもよいアルコキシ基、または置換されていてもよいアリー ルオキシ基を表し、nは1~3の整数を表す)を表し、R₁₂は置換さ れていてもよいアルキル基を表し、R₁₃は置換されてもよいアルキル 基、アラルキル基、または置換されていてもよいアリール基を表す。} 15 で表されるピリドンアゾ化合物からなる群から選ばれる少なくとも一種 のイエロー系色素を含有することを特徴とするインクジェット記録用水 系インク。

②. イエロー系色素が、一般式(1)

$$R_1$$
 R_2
 R_3
 R_3
 R_3

〔式中、 $R_1 \sim R_3$ はそれぞれ独立に、水素原子、置換されていてもよ 20 いアルキル基、 $-CONR_4R_5$ 、または $-COOR_6$ ($R_4 \sim R_6$ はそれぞれ独立に、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、または置換されていてもよいアリール基を表す)を表す。但し、 $R_1 \sim R_3$ の総

てが同時に水素原子になることはない。〕で表されるキノフタロン化合物である①記載のインクジェット記録用水系インク。

- ③. ②記載の一般式(1)において、 R_2 、 R_3 が一 $CONR_4$ R_5 、または一 $COOR_6$ (R_4 ~ R_6 はそれぞれ独立に、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、または置換されていてもよいアリール基を表す)で表されるものであることを特徴とする②記載のインクジェット記録用水系インク。
- ④. ②記載の一般式(1)において、 R_1 が水素原子または総炭素数 5以下の置換されていてもよいアルキル基、 R_2 と R_3 のいずれか一方が 10 水素原子、他方が $-CONR_4R_5$ 、または $-COOR_6$ (R_4 \sim R_6 は それぞれ独立に、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、または 置換されていてもよいアリール基を表す)で表されるものであることを 特徴とする②記載のインクジェット記録用水系インク。
- ⑤. ②記載の一般式(1)において、 R_1 が水素原子または総炭素数 5 以下の置換されていてもよいアルキル基、 R_2 が水素原子、 R_3 が一C ONR $_4$ R $_5$ (R_4 、 R_5 はそれぞれ独立に、総炭素数 6 以上の置換されていてもよいアルキル基、または置換されていてもよいアリール基を表す)で表されるものであることを特徴とする②記載のインクジェット記録用水系インク。
- 20 ⑥. イエロー系色素が、一般式(2)

$$R_9$$
 R_7
 R_{12}
 CN
 R_9
 $N=N$
 $N=N$
 R_{13}
 R_{14}
 R_{15}
 R_{15}
 R_{15}
 R_{15}
 R_{15}

 ${ {\rm d} {\rm d}$

ルコキシ基、置換されていてもよいアリール基、置換されていてもよい アリールオキシ基、水酸基、-NR14R15(ただし、R14、R15は それぞれ独立に、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、または アラルキル基を表す)、-СОХ、(ただし、Х,は、置換されていても よいアルコキシ基、置換されていてもよいアリールオキシ基、-NR, 5 ₆R₁₇(ただし、R₁₆、R₁₇はそれぞれ独立に、水素原子、置換され ていてもよいアルキル基、アラルキル基、または置換されていてもよい アリール基を表す)を表す]、-COO(CH₂)_n-COX₂、-OC OX_3 、または $-NHCOX_1$ (ただし、 $X_2 \sim X_4$ は置換されていても よいアルキル基、アラルキル基、置換されていてもよいアリール基、置 10 換されていてもよいアルコキシ基、または置換されていてもよいアリー ルオキシ基を表し、nは1~3の整数を表す)を表し、R,。は置換さ れていてもよいアルキル基を表し、R、3は置換されてもよいアルキル 基、アラルキル基、または置換されていてもよいアリール基を表す。} で表されるピリドンアゾ系化合物である①記載のインクジェット記録用 15 水系インク。

- ⑦. ⑥記載の一般式(2)において、 $R_7 \sim R_9$ のいずれか一つが-CO X_1 であり、 R_{13} が置換されていてもよいアルキル基である⑥記載のインクジェット記録用水系インク。
- 8. ⑥記載の一般式(2)において、 R_{13} の置換されていてもよいアルキル基が、総炭素数 8 以上の直鎖アルキル基、分岐アルキル基、または総炭素数 8 以上の一(CH_2) $_nCOR_{18}$ [ただし、 R_{18} は置換されていてもよいアルコキシ基、置換されていてもよいアリールオキシ基、または $-NR_{19}R_{20}$ (ただし、 R_{19} 、 R_{20} はそれぞれ独立に、水素の子、置換されていてもよいアルキル基、アラルキル基、置換されてい

てもよいアリール基を表す)を表し、nは1または2の整数を表す〕で

10

7

ある⑦記載のインクジェット記録用水系インク。

⑨. 一般式(1)

$$\begin{array}{c|c} R_1 & OH \\ \hline \\ R_2 & R_3 \end{array} \tag{1}$$

[式中、 R_1 は総炭素数 2 以上の直鎖、分岐または環状のアルキル基を表し、 R_2 は水素原子を表し、 R_3 は一 $CONR_4R_5$ (R_4 、 R_5 はそれぞれ独立に、総炭素数 6 以上の直鎖、分岐または環状のアルキル基を表す)を表す。〕で表されるキノフタロン化合物。

⑩. ⑨記載の一般式(1)において、 R_1 がイソプロピル基、 R_2 が水素原子、 R_3 が一 $CONR_4$ R_5 (R_4 、 R_5 はそれぞれ独立に、炭素数8以上の直鎖または分岐のアルキル基を表す)で表される⑨記載のキノフタロン化合物。

①. 一般式(2)

$$R_{9}$$
 R_{10}
 R_{11}
 R_{12}
 R_{12}
 R_{12}
 R_{13}
 R_{14}
 R_{15}
 R_{15}
 R_{15}
 R_{15}

 $\{$ 式中、 $R_7 \sim R_{11}$ はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換されていてもよいアルキル基、アラルキル基、置換されていてもよいアルコキシ基、置換されていてもよいアリール基、置換されていてもよいアリールオキシ基、水酸基、 $-NR_{14}R_{15}$ (ただし、 R_{14} 、 R_{15} はそれぞれ独立に、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、またはアラルキル基を表す)、 $-COX_1$ 〔ただし、 X_1 は、置換されていてもよいアルコキシ基、置換されていてもよいアリールオキシ基、 $-NR_1$ 6 R_{17} (ただし、 R_{16} 、 R_{17} はそれぞれ独立に、水素原子、置換され

ていてもよいアルキル基、アラルキル基、または置換されていてもよいアリール基を表す)を表す〕、 $-COO(CH_2)_n-COX_2$ 、 $-OCOX_3$ 、または $-NHCOX_4$ (ただし、 X_2 、 X_3 、 X_4 は置換されていてもよいアルキル基、アラルキル基、置換されていてもよいアリール基、置換されていてもよいアルコキシ基、または置換されていてもよいアリールオキシ基を表し、nは $1\sim3$ の整数を表す)を表し、 R_{12} は置換されていてもよいアルキル基を表し、 R_{13} は置換されてもよいアルキル基、アラルキル基、または置換されていてもよいアリール基を表す。 $}$ で表されるピリドンアゾ化合物。

10 ⑫. ⑪記載の一般式(2)において、 $R_7 \sim R_{11}$ のうちのいずれか一つが一 COX_1 であり、 R_{13} が置換されてもよいアルキル基である⑪記載のピリドンアゾ化合物。

15 4. 一般式(1)

$$\begin{array}{c|c} R_1 & OH \\ \hline \\ R_2 & R_3 \end{array} \tag{1}$$

【式中、 $R_1 \sim R_3$ はそれぞれ独立に、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、 $-CONR_4R_5$ 、または $-COOR_6$ ($R_4 \sim R_6$ はそれぞれ独立に、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、または置換されていてもよいアリール基を表す)を表す。但し、 $R_1 \sim R_3$ の総 てが同時に水素原子になることはない。〕で表されるキノフタロン化合物および一般式(2)

10

15

$$R_9$$
 R_{10}
 R_{11}
 R_{12}
 R_{12}
 R_{12}
 R_{13}
 R_{13}
 R_{13}
 R_{14}
 R_{15}
 R_{15}

{式中、R₇~R₁,はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換 されていてもよいアルキル基、アラルキル基、置換されていてもよいア ルコキシ基、置換されていてもよいアリール基、置換されていてもよい アリールオキシ基、水酸基、-NR₁₄R₁₅(ただし、R₁₄、R₁₅は それぞれ独立に、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、または アラルキル基を表す)、-СОХ, [ただし、Х,は、置換されていても よいアルコキシ基、置換されていてもよいアリールオキシ基、-NR」 。R、、(ただし、R、6、R、7はそれぞれ独立に、水素原子、置換され ていてもよいアルキル基、アラルキル基、または置換されていてもよい アリール基を表す)を表す]、-COO(CH₂)_n-COX₂、-OC OX₃、または-NHCOX₄(ただし、X₂~X₄は置換されていても よいアルキル基、アラルキル基、置換されていてもよいアリール基、置 換されていてもよいアルコキシ基、または置換されていてもよいアリー ルオキシ基を表し、nは1~3の整数を表す)を表し、R₁₂は置換さ れていてもよいアルキル基を表し、R₁₃は置換されてもよいアルキル 基、アラルキル基、または置換されていてもよいアリール基を表す。} で表されるピリドンアゾ化合物からなる群から選ばれる少なくとも一種 のイエロー系色素で着色された樹脂微粒子。

⑤. ⑭記載の着色された樹脂微粒子を水媒体中に分散してなる分散体。

20 本発明に係るイエロー系色素は、特に耐水性に優れており、更に、耐 光性、樹脂との相溶性に優れ、インクジェット記録用水系インク用に好 適である。更に、これらの色素を用いて得られる本発明のインクジェッ

10

ト記録用水系インクは、耐光性、保存安定性に優れた性能を示す。特にインクジェット記録方式の水系インクとして使用する場合、水に不溶の該イエロー系色素、水および樹脂を少なくとも主成分とし、エマルジョンを形成してなるインク組成物を用いて、高品位で滲みの無い画像を形成可能となり、記録画像も耐水性に優れた特性を有する。

すなわち、本発明は、高品位の画像を与えるインクジェット記録用水系インク、これに用いる耐光性、保存安定性に優れたイエロー系色素およびこの色素を用いた樹脂微粒子、ならびにこの微粒子を水に分散した分散体を提供することが出来る。

10

15

25

5

発明を実施するための最良の形態

本発明は、少なくとも、水に不溶の色素、水及び樹脂を主成分としエマルジョンを形成しているインクジェット記録用水系インクに関し、

- ① 水に不溶の色素が、前記一般式(1)で表される化合物および一般式(2)で表される化合物からなる群から選ばれる少なくとも一種のイエロー系色素であり、
 - ② 一般式(1)で表され化合物および一般式(2)で表される化合物から選ばれる少なくとも一種のイエロー系色素で着色された樹脂微粒子であり、
- 20 ③ この樹脂微粒子を水媒体に分散させた分散体であり、さらに
 - ④ この樹脂微粒子を乳化分散させたエマルジョンであるインクジェット記録用水系インクである。

本発明に係る色素、すなわち、本発明のインクジェット記録用水系インクに好ましく用いられる色素は、前記一般式(1)で表されるキノフタロン化合物および一般式(2)で表されるピリドンアゾ化合物からなる群から選ばれる少なくとも一種のイエロー系色素[以下、これらの化

11

合物を単に色素またはインクジェット記録用色素と言うこともある〕で ある。

一般式(1)で表されるキノフタロン化合物において、 $R_1 \sim R_3$ はそれぞれ独立に、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、 $-CONR_4R_5$ 、または $-COOR_6$ ($R_4 \sim R_6$ はそれぞれ独立に、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、または置換されていてもよいアリール基を表す)を表す。但し、 $R_1 \sim R_3$ の全てが同時に水素原子になることはない。

5

一般式(1)において、置換されていてもよいアルキル基としては特 に限定されるものではないが、例えば、メチル基、エチル基、n-プロ 10 ピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブ チル基、sec-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、ter t-ペンチル基、sec-ペンチル基、シクロペンチル基、n-ヘキシ ル基、1-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基、3-メチルペン チル基、4-メチルペンチル基、1、1-ジメチルブチル基、1,2-15 ジメチルブチル基、1,3-ジメチルブチル基、2,3-ジメチルブチ ル基、1.1.2ートリメチルプロピル基、1,2,2ートリメチルプ ロピル基、1-エチルブチル基、2-エチルブチル基、1-エチル-2 ーメチルプロピル基、シクロヘキシル基、メチルシクロペンチル基、n -ヘプチル基、1-メチルヘキシル基、2-メチルヘキシル基、3-メ 20 チルヘキシル基、4-メチルヘキシル基、5-メチルヘキシル基、1, 1-ジメチルペンチル基、1,2-ジメチルペンチル基、1,3-ジメ チルペンチル基、1,4-ジメチルペンチル基、2,2-ジメチルペン チル基、2、3ージメチルペンチル基、2、4ージメチルペンチル基、 3.3-ジメチルペンチル基、3,4-ジメチルペンチル基、1-エチ 25

ルペンチル基、2-エチルペンチル基、3-エチルペンチル基、1,1,

12

2-トリメチルブチル基、1,1,3-トリメチルブチル基、1,2, 3-トリメチルブチル基、1,2,2-トリメチルブチル基、1,3, 3-トリメチルブチル基、2,3,3-トリメチルブチル基、1-エチ ルー1ーメチルブチル基、1-エチルー2-メチルブチル基、1-エチ ルー3-メチルブチル基、2-エチルー1-メチルブチル基、2-エチ 5 ルー3-メチルブチル基、1-n-プロピルブチル基、1-iso-プ ロピルブチル基, 1-iso-プロピル-2-メチルプロピル基、メチ ルシクロヘキシル基、n-オクチル基、1-メチルヘプチル基、2-メ チルヘプチル基、3-メチルヘプチル基、4-メチルヘプチル基、5-メチルヘプチル基、6-メチルヘプチル基、1,1-ジメチルヘキシル 10 基、1、2-ジメチルヘキシル基、1、3-ジメチルヘキシル基、1、 4-ジメチルヘキシル基、1、5-ジメチルヘキシル基、2,2-ジメ チルヘキシル基、2,3-ジメチルヘキシル基、2,4-ジメチルヘキ シル基、2,5-ジメチルヘキシル基、3,3-ジメチルヘキシル基、 3. 4-ジメチルヘキシル基、3,5-ジメチルヘキシル基、4,4-15 ジメチルヘキシル基、4,5-ジメチルヘキシル基、1-エチルヘキシ ル基、2-エチルヘキシル基、3-エチルヘキシル基、4-エチルヘキ シル基、1-n-プロピルペンチル基、2-n-プロピルペンチル基、 1-iso-プロピルペンチル基、2-iso-プロピルペンチル基、 1-エチル-1-メチルペンチル基、1-エチル-2-メチルペンチル 20 基、1-エチルー3-メチルペンチル基、1-エチルー4-メチルペン チル基、2-エチルー1-メチルペンチル基、2-エチルー2-メチル ペンチル基、2-エチル-3-メチルペンチル基、2-エチル-4-メ チルペンチル基、3-エチル-1-メチルペンチル基、3-エチル-2 -メチルペンチル基、3-エチル-3-メチルペンチル基、3-エチル 25 - 4 - メチルペンチル基、1,1,2 - トリメチルペンチル基、1,1,

3-トリメチルペンチル基、1,1,4-トリメチルペンチル基、1, 2, 2-トリメチルペンチル基、1, 2, 3-トリメチルペンチル基、 1、2、4-トリメチルペンチル基、1、3、4-トリメチルペンチル 基、2、2、3-トリメチルペンチル基、2、2、4-トリメチルペン チル基、2、3、4-トリメチルペンチル基、1、3、3-トリメチル 5 ペンチル基、2,3,3-トリメチルペンチル基、3,3,4-トリメ チルペンチル基、1,4,4-トリメチルペンチル基、2,4,4-ト リメチルペンチル基、3,4,4-トリメチルペンチル基、1-n-ブ チルブチル基、1-iso-ブチルブチル基、1-sec-ブチルブチ ル基、1-tert-ブチルブチル基、2-tert-ブチルブチル基、 10 1-n-プロピル-1-メチルブチル基、1-n-プロピル-2-メチ ルブチル基、1-n-プロピル-3-メチルブチル基、1-iso-プ ロピルー1ーメチルブチル基、1-iso-プロピルー2ーメチルブチ ル基、1-iso-プロピル-3-メチルブチル基、1,1-ジエチル ブチル基、1,2-ジエチルブチル基、1-エチル-1,2-ジメチル 15 ブチル基、1-エチル-1,3-ジメチルブチル基、1-エチル-2, 3-ジメチルブチル基、2-エチル-1,1-ジメチルブチル基、2-エチル-1, 2-ジメチルブチル基、2-エチル-1, 3-ジメチルブ チル基、2-エチル-2,3-ジメチルブチル基、1,2-ジメチルシ クロヘキシル基、1,3-ジメチルシクロヘキシル基、1,4-ジメチ 20 ルシクロヘキシル基、エチルシクロヘキシル基、n-ノニル基、3,5, 5-トリメチルヘキシル基、n-デシル基等の直鎖、分岐又は環状のア ルキル基、フルオロメチル基、トリフルオロメチル基、クロロメチル基、 ジクロロメチル基、トリクロロメチル基、ブロモメチル基、ジブロモメ チル基、トリブロモメチル基、フルオロエチル基、クロロエチル基、ブ 25 ロモエチル基、トリフルオロエチル基、ペンタフルオロエチル基、テト

ラクロロエチル基、ヘキサフルオロイソプロピル基等のハロゲン原子が 1個以上置換した直鎖、分岐又は環状のハロゲノアルキル基、メトキシ メチル基、エトキシメチル基、プロポキシメチル基、ブトキシメチル基、 ペントキシメチル基、ヘキシルオキシメチル基、シクロヘキシルオキシ メチル基、メトキシエチル基、エトキシエチル基、プロポキシエチル基、 ブトキシエチル基、ペントキシエチル基、ヘキシルオキシエチル基、シ クロヘキシルオキシエチル基、メトキシエトキシエチル基、メトキシプ ロピル基、エトキシプロピル基、プロポキシプロピル基、ブトキシプロ ピル基、ペントキシプロピル基、ヘキシルオキシプロピル基、シクロヘ キシルオキシプロピル基、メトキシエトキシプロピル基等の直鎖、分岐 10 又は環状のアルコキシアルキル基、メチルチオメチル基、エチルチオメ チル基、プロピルチオメチル基、ブチルチオメチル基、ペンチルチオメ チル基、ヘキシルチオメチル基、シクロヘキシルチオメチル基、メチル チオエチル基、エチルチオエチル基、プロピルチオエチル基、ブチルチ オエチル基、ペンチルチオエチル基、ヘキシルチオエチル基、シクロヘ 15 キシルチオエチル基、メトキシエチルチオエチル基、メチルチオプロピ ル基、エチルチオプロピル基、プロピルチオプロピル基、ブチルチオプ ロピル基、ペンチルチオプロピル基、ヘキシルチオプロピル基、シクロ ヘキシルチオプロピル基、メトキシエチルチオプロピル基等の直鎖、分 岐又は環状のアルキルチオアルキル基、N-メチルアミノメチル基、N, 20 N-ジメチルアミノメチル基、N-エチルアミノメチル基、N, N-ジ エチルアミノメチル基、N-プロピルアミノメチル基、N, N-ジプロ ピルアミノメチル基、N-メチル-N-エチルアミノメチル基、N-メ チルアミノエチル基、N,N-ジメチルアミノエチル基、N-エチルア 25 ミノエチル基、N. Nージエチルアミノエチル基、Nープロピルアミノ エチル基、N,N-ジプロピルアミノエチル基、N-メチル-N-エチ

ルアミノエチル基、Nーメチルアミノプロピル基、N, Nージメチルアミノプロピル基、Nーエチルアミノプロピル基、N, Nージエチルアミノプロピル基、N, Nージプロピルアミノプロピル基、Nーデプロピルアミノプロピル基、Nーデアロピルアミノプロピル基、NーエチルーNーブチルアミノプロピル基等のアルキルアミノアルキル基又はジアルキルアミノアルキル基、ヒドロキシエチル基等のヒドロキシアルキル基、メチルカルボニルオキシエチル基等のアルキルカルボニルオキシアルキル基、メトキシカルボニルメチル基、ブトキシカルボニルメチル基、ペンチルオキシカルボニルメチル基、ヘキシルオキシカルボニルメチル基等のアルコキシカルボニルアルキル基、フェノキシカルボニルメチル基等のアリールオキシカルボニルアルキル基、ベンジル基、フェネチル基のアラルキル基等が挙げられる。

一般式(1)において、置換されていてもよいアリール基としては特 に限定されるものではないが、例えば、フェニル基、ナフチル基、アン スラニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチ 15 ルフェニル基、2,3-ジメチルフェニル基、2,4-ジメチルフェニ ル基、2,5-ジメチルフェニル基、2,6-ジメチルフェニル基、3, 4-ジメチルフェニル基、3,5-ジメチルフェニル基、3,6-ジメ チルフェニル基、2,3,4-トリメチルフェニル基、2,3,5-ト リメチルフェニル基、2、3、6ートリメチルフェニル基、2、4、5 20 ートリメチルフェニル基、2,4,6-トリメチルフェニル基、3,4, 5-トリメチルフェニル基、2-エチルフェニル基、プロピルフェニル 基、ブチルフェニル基、ヘキシルフェニル基、シクロヘキシルフェニル 基、オクチルフェニル基、2-メチル-1-ナフチル基、3-メチル-1-ナフチル基、4-メチル-1-ナフチル基、5-メチル-1-ナフ 25 チル基、6-メチル-1-ナフチル基、7-メチル-1-ナフチル基、

8-メチル-1-ナフチル基、1-メチル-2-ナフチル基、3-メチ ルー2ーナフチル基、4-メチルー2-ナフチル基、5-メチルー2-ナフチル基、6-メチルー2-ナフチル基、7-メチルー2-ナフチル 基、8-メチル-2-ナフチル基、2-エチル-1-ナフチル基等の直 鎖、分岐又は環状のアルキル基が置換したアリール基、3-メトキシフ 5 ェニル基、4-メトキシフェニル基、2,3-ジメトキシフェニル基、 2. 4-ジメトキシフェニル基、2,5-ジメトキシフェニル基、2, 6-ジメトキシフェニル基、3,4-ジメトキシフェニル基、3,5-ジメトキシフェニル基、3,6-ジメトキシフェニル基、2,3,4-トリメトキシフェニル基、2,3,5-トリメトキシフェニル基、2, 10 3, 6-トリメトキシフェニル基、2, 4, 5-トリメトキシフェニル 基、2、4、6-トリメトキシフェニル基、3、4、5-トリメトキシ フェニル基、2-エトキシフェニル基、プロポキシフェニル基、ブトキ シフェニル基、ヘキシルオキシフェニル基、シクロヘキシルオキシフェ ニル基、オクチルオキシフェニル基、2-メトキシー1-ナフチル基、 15 3-メトキシー1-ナフチル基、4-メトキシー1-ナフチル基、5-メトキシー1-ナフチル基、6-メトキシー1-ナフチル基、7-メト キシー1ーナフチル基、8-メトキシー1-ナフチル基、1-メトキシ - 2 - ナフチル基、3 - メトキシー2 - ナフチル基、4 - メトキシー2 ーナフチル基、5ーメトキシー2ーナフチル基、6ーメトキシー2ーナ 20 フチル基、7-メトキシー2-ナフチル基、8-メトキシー2-ナフチ ル基、2-エトキシ-1-ナフチル基等の直鎖、分岐又は環状のアルコ キシ基が置換したアリール基、クロロフェニル基、ジクロロフェニル基、 トリクロロフェニル基、ブロモフェニル基、ジブロモフェニル基、ヨー ドフェニル基、フルオロフェニル基、ジフルオロフェニル基、トリフル 25 オロフェニル基、テトラフルオロフェニル基、ペンタフルオロフェニル

10

15

20

25

基等のハロゲン原子が置換したアリール基、トリフルオロメチルフェニル基等のハロゲン化アルキル基が置換したアリール基、N, Nージメチルアミノフェニル基、N・N・ジェチルアミノフェニル基、N・フェニル・N・メチルアミノフェニル基、N・トリル・N・エチルアミノフェニル基、N・トリル・N・エチルアミノフェニル基、N・ハージトリルアミノフェニルをのN・モノ置換アミノ置換アリール基、N・N・ジ置換アミノアリール基が挙げられ、他にメチルチオフェニル基、エチルチオフェニル基、メチルチオナフチル基、フェニルチオフェニル基等のアルキルチオアリール基、アリールチオアリール基等が挙げられる。

これらの中でも、 $R_1 \sim R_3$ として好ましい置換基の例を挙げると、水素原子、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、n- 本シル基、n- 本シエチル基、n- 本シエチル基、エトキシエチル基、ブトキシエチル基、メトキシエチル基、シェチル基である。

特に、本発明のインクジェット記録用水系インクに好ましく用いられるキノフタロン化合物としては、一般式(1)において、 R_1 が水素原子または総炭素数 5 以下の置換されていてもよいアルキル基、 R_2 と R_3 のいずれか一方が水素原子、他方が一 $CONR_4$ R_5 または一 $COOR_6$ (R_4 \sim R_6 はそれぞれ独立に、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、または置換されていてもよいアリール基を表す)のものであり、さらに好ましくは、 R_1 が水素原子または総炭素数 5 以下の置換されていてもよいアルキル基、 R_2 が水素原子、 R_3 が一 $CONR_4$ R_5 (R_4 R_5 はそれぞれ独立に、総炭素数 6 以上の置換されていてもよいアルキル基、 R_5 はそれぞれ独立に、総炭素数 6 以上の置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリール基を表す)のものである。

これらの化合物は特にインクジェット記録用インクの色素として好適

である。

前記一般式(1)で表されるキノフタロン化合物の具体例を第1表(表1)に示すが、本発明のキノフタロン化合物は、第1表の化合物に限定されるものではない。

第1表

免しる		一般式 (1)	
No.	B	R ₂	R 3
	R_1 $\cdot C_3H_7(i)$	H	-CON[CH ₂ CH(C ₂ H ₆)C ₄ H ₉] ₂
1	$-C_3H_7(i)$ $-C_3H_7(i)$	н	-CON(C ₈ H ₁₇) ₂
2	$-C_3H_7(i)$ $-C_3H_7(i)$	H	-COO(C ₂ H ₄ O) ₄ H
3		H	-COOC ₆ H ₁₇
4	-C ₆ H ₁₂ (cyclo)	H	-COOC ₂ H ₄ OC ₂ H ₄ OC ₄ H ₉
5	-C ₄ H ₉ (n)	н	-CON(C ₆ H ₁₃) ₂
6	-C ₄ H _e (i)	H	-COOCH ₂ CH(C ₂ H ₆)C ₄ H ₉
7	-C ₈ H ₁₇ (n)	H	-CONHC ₁₈ H ₃₇
8	-C ₁₂ H ₂₅ (n)		H
9	H	-CON(C ₈ H ₁₇) ₂	H
10	H	-COOC ₁₂ H ₂₅	
11	·C ₃ H ₇ (i)	-CON[CH ₂ CH(C ₂ H ₆)C ₄ H ₉] ₂	H
12	H	-CON(C ₄ H ₉) ₂	-CON(C ₄ H ₀) ₂
13	H	-COOC ₁₈ H ₃₇	-COOC ₁₈ H ₃₇
14	H	-C ₄ H ₀ (n)	-CON(C ₄ H ₉) ₂
15	H	-C ₄ H ₉ (n)	-COOC ₂ H ₄ OC ₂ H ₄ OC ₄ H ₉
16	-CH ₃	-COOCH ₂ CH(C ₂ H ₆)C ₄ H ₉	-COOC,H,OC,H,OC,H
1 7	H	-CON[CH ₂ CH(C ₂ H ₆)C ₄ H ₆] ₂	-COOC ₁₈ H ₃₇
18	H	-CON(CH ₃)CH ₂ CH(C ₂ H ₅)C ₄ H ₉	-CON(CH ₃)CH ₂ CH(C ₂ H ₄)C ₄ H ₆
19	H	-CON(C ₆ H ₁₃) ₂	-CON(C ₆ H ₁₃) ₂
20	-CH ₃	-COOC ₁₆ H ₃₇	-COOC ₁₈ H ₃₇
21	-CH ₈	-CON(C ₈ H ₁₉) ₂	-CON(C ₆ H ₁₃) ₂
22	H	-C ₃ H ₇ (i)	-CON(CH ₂ CH ₂ OOCCH ₃) ₂
23	-C ₂ H ₅	-COOC ₁₂ H ₂₅	H
24	$-C_4H_9(n)$	H	$-COOC_6H_4-m-N(C_2H_6)_2$
25	$-C_4H_9(n)$	H	$-COOC_6H_4-m-N(C_4H_9)_2$
26	$-C_4H_0(n)$	H	$-COOC_6H_4-p-N(C_2H_6)_2$
27	H	H	-CON[CH ₂ CH(C ₂ H ₆)C ₄ H ₆] ₂
28	-C ₃ H ₇ (i)	H	-CON[C ₈ H ₁₇ (i)] ₂
29	-C ₃ H ₇ (i)	H	$-CON[C_{12}H_{25}(n)]_2$
30	-C ₂ H ₇ (i)	H	$-CON[C_{10}H_{21}(n)]_2$
3 1	-C ₃ H ₇ (i)	H	$-CON[C_6H_{13}(n)]_2$
3 2	-C ₃ H ₇ (i)	H	-CON[CH ₂ CH(CH ₃)C ₈ H ₁₁] ₂
33	-C ₃ H ₇ (i)	H	-CON[CH(CH ₃)C ₆ H ₁₃] ₂
3 4	-C ₂ H ₅	H	-CON[CH ₂ CH(C ₂ H ₆)C ₄ H ₆] ₂
3 5		H	-CON[CH ₂ CH(C ₂ H ₃)C ₄ H ₉] ₂

一方、前記一般式(2)で表されるピリドンアゾ化合物において、R $_7\sim$ R $_{11}$ はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換されていて

もよいアルキル基、アラルキル基、置換されていてもよいアルコキシ基、 置換されていてもよいアリール基、置換されていてもよいアリールオキ シ基、水酸基、-NR₁₄R₁₅(ただし、R₁₄、R₁₅はそれぞれ独立 に、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、またはアラルキル基 を表す)、-СОХ, [ただし、Х,は、置換されていてもよいアルコキ 5 シ基、置換されていてもよいアリールオキシ基、-NR16R17(ただ し、R,6、R,7はそれぞれ独立に、水素原子、置換されていてもよい アルキル基、アラルキル基、または置換されていてもよいアリール基を 表す)を表す]、-COO(CH₂)_n-COX₂、-OCOX₃、また 10 基、アラルキル基、置換されていてもよいアリール基、置換されていて もよいアルコキシ基、または置換されていてもよいアリールオキシ基を 表し、nは1~3の整数を表す)を表し、R₁₂は置換されていてもよ いアルキル基を表し、R₁₃は置換されてもよいアルキル基、アラルキ ル基、または置換されていてもよいアリール基を表す。 15

一般式 (2) において、置換されていてもよいアルキル基としては、特に限定されるものではないが、例えば、メチル基、エチル基、nープロピル基、isoープロピル基、nーブチル基、isoープチル基、tertーブチル基、nーペンチル基、isoーペンチル基、nーヘキシル基、isoーペンチル基、nーヘキシル基、isoーペキシル基、3,5,5ートリメチルヘキシル基、nーヘプチル基、nーオクチル基、tertーオクチル基、nーノニル基、isoーノニル基等の直鎖または分岐のアルキル基;シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基;トリフルオロメチル基、クロロエチル基等のハロゲノアルキル基;シアノエチル基等のシアノアルキル基;メトキシメチル基、エトキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシエチル基、is

一般式(2)において、アラルキル基としては特に限定されるもので 5 はないが、例えば、ベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。

一般式(2)において、置換されていてもよいアルコキシ基としては 特に限定されるものではないが、例えば、メトキシ基、エトキシ基、n - プロポキシ基、iso-プロポキシ基、n - ブトキシ基、iso-ブ トキシ基、tert-ブトキシ基、n-ペンチルオキシ基、iso-ペ ンチルオキシ基、n-ヘキシルオキシ基、iso-ヘキシルオキシ基、 10 2-エチルヘキシルオキシ基、3,5,5-トリメチルヘキシルオキシ 基、n-ヘプチルオキシ基、n-オクチルオキシ基、n-ノニルオキシ 基等の直鎖または分岐のアルコキシ基;シクロペンチルオキシ基、シク ロヘキシルオキシ基等のシクロアルコキシ基;メトキシメトキシ基、エ トキシメトキシ基、エトキシエトキシ基、n-プロポキシメトキシ基、 15 iso-プロポキシメトキシ基、n-プロポキシエトキシ基、iso-プロポキシエトキシ基、n-ブトキシエトキシ基、iso-ブトキシエ トキシ基、tert-ブトキシエトキシ基、n-ペンチルオキシエトキ シ基、iso-ペンチルオキシエトキシ基、n-ヘキシルオキシエトキ シ基、iso-ヘキシルオキシエトキシ基、2-エチルエヘキシルオキ 20 シエトキシ基、3,5,5-トリメチルヘキシルオキシエトキシ基、n - ヘプチルオキシエトキシ基、 n - オクチルオキシエトキシ基、 n - ソ ニルオキシエトキシ基等のアルコキシアルコキシ基、ベンジルオキシ基 等のアラルキルオキシ基、等が挙げられる。

25 また、一般式(2)において、置換されていてもよいアリール基としては特に限定されるものではないが、例えば、フェニル基、トルイル基、

22

キシリル基、ナフチル基、クロロフェニル基、ブロモフェニル基、フル オロフェニル基、トリフルオロメチルフェニル基等が挙げられる。

さらに、一般式(2)において、置換されていてもよいアリールオキシ基としては特に限定されるものではないが、例えば、フェノキシ基、

メチルフェノキシ基、ジメチルフェノキシ基、メトキシフェノキシ基、 クロロフェノキシ基、ブロモフェノキシ基、フルオロフェノキシ基、ト リフルオロメチルフェノキシ基、ナフチルオキシ基等が挙げられる。

特に、本発明のインクジェット記録用水系インクに好ましく用いられるピリドンアゾ化合物としては、一般式(2)において、R₇、R₈、

10 R_9 のいずれかが総炭素数 17以上の $-CONR_{16}R_{17}$ であり、 R_{13} が炭素数 8以上の直鎖または分岐アルキル基、あるいは $-(CH_2)_n$ $-COOR_{18}$ で表される総炭素数 8以上の置換されていてもよいアルキル基であるものである。

より好ましくは、 R_{12} が総炭素数 4 以上の直鎖または分岐アルキル 15 基であり、 R_{13} が炭素数 1 0 以上の直鎖または分岐アルキル基である ものである。

更に好ましくは、 R_{13} が炭素数14以上の直鎖または分岐アルキル基であるものである。

前記一般式(2)で表されるピリドンアゾ化合物の具体例を第2表に 20 示すが、本発明で用いられる化合物は、第2表の化合物に限定されるも のではない。

死 7 枚							
电器	-版式 (2	2)					
Š.	R,	Re	R.	R 10	R.1	R12	R ₁₃
36	H	н	-C ₈ H ₁₇ (n)	H	H	-CH3	$-C_6H_{17}(n)$
3.7	Н	H	-C,H ₀ (n)	H	H	-СН3	-C _p H ₁₀ (i)
3.8	н	H	-C,H ₆ (i)	H	H	·СН³	$\cdot C_{\mathfrak{g}} H_{17}(n)$
3.9	H	H	.C,H ₀ (t)	H	Н	-CH3	dq.
4 0	H	H	.C ₆ H ₁₃ (n)	H	н	·CH³	.CH ₃ .ph
4 1	H	H	シクロヘキシル	Ħ	н	-СН3	シクロヘキシル
4 2	H	Н	.OC ₆ H ₁₇ (n)	Н	Н	.CH3	$\cdot C_{0} H_{17}(\mathbf{n})$
43	н	H	.0C,H ₆	H	H	-СН3	$\cdot C_{l0}H_{21}(n)$
4 4	H	Н	シクロヘキシルオキシ	H	Н	.СН3	-C ₁₀ H ₂₁ (n)
4 5	H	Н	.COOC,H,COOC,H ₆ (n)	H	H	-СН,	·CH ₂ CH(C ₂ H ₆)C ₄ H ₆ (n)
46	Н	H	.COOCH2COOC,H5(i)	H	H	·CH3	-CH2CH(C2H5)C,H5(n)
47	H	Н	.COOCH,COOC,H11(i)	H	H	сн	.CH ₂ CH(C ₂ H ₅)C ₄ H ₀ (n)
4 8	Н	Н	.coocH2cooCeH13(i)	H	H	-СН,	-CH2CH(C2H6)C4H6(a)
4 9	H	H	.COOCH2COOC,H17(i)	H	Ŧ	-СН,	$\cdot C_{\mathfrak{g}}H_{17}(\mathfrak{n})$
5.0	H	Н	-COOCH,COOC,H,	Ħ	E	·CH3	-C ₆ H ₁₇ (n)
5 1	Н	H	.COOC,H ₆ (n)	H	H	·CH	-C ₈ H ₁₇ (n)
5 2	H	H	-COOC,H ₆ (i)	H	H	.CH3	$-C_0H_{17}(a)$

第2数

·CH2CH(C2H6)C4H6(n) -CH2CH(C2H6)C4H6(n) -CH2CH(C2H2)C4H2(n) -CH2CH(C2H3)C4H3(n) ·CH2CH(C2H5)C,H6(n) CH2CH(C2H2)C,H3(n) ·CH2CH2OCH(CH3)2 ·C₁₂H₂₅(n) -C₁₂H₂₅(n) .C12H25(n) .C10H21(n) ·C10H21(n) -C10H21(n) .C10H21(n) ·C10H21(n) ·C12H22(n) -C₁₂H₂₅(n) R ·CH3 ·CH3 ·CH3 CH3 CH3. ĊH, R 12 ĊH, ·CH3 ·CH3 ·CH3 .CH ĊH, CH, ·CH3 CH, -CH3 ·CH3 R 1.1 Ξ H H H H I H Ξ Ŧ X H Ξ I 田 Ή H I R 10 H H H H H H H H H 田 × Ξ H H H H 田 CONHCH, CH, CH(CH,) CH, C(CH,) -COOCH2COOCH2CH(C2H2)C4H3(n) COOCH, CH, CH(CH, JCH, C(CH, J), OCOCH, CH, CH(CH,) CH, C(CH,); -CONICH2CH(C2H2)C4H6(n)], -CONHCH2CH(C2H3)C,H3(n) -0COCH2CH(C2H3)C4H6(n) ·COOCH,CH(C,H,)C,H,(D) -CONHC, H11(n) -CON[C,Ho(n)] -CON[C,H,(i)], -0COC,H11(a) -COOC, H17(i) -COOC, H13(i) .COOC,H11(i) -COOCH,-ph .000C,H,(i) ۳ پ 一般式 (2) ž I Ξ E 工 H H H H H H H H Ħ Ħ Ξ H Ξ R, H I H I H H H H H Ξ H I H H H H 胀 8 9 6 9 5 3 5 5 56 57 5 9 09 6 2 63 6 5 99 5 4 9 6 1 40 Z

第2数 (しんぎ)

CH2CH2CH2OCH(CH3)2 -CH2CH(C2H6)C4H6(n) ·CH2CH(C2H2)C4H2(n) -CH2CH(C,H,)C,H0(n) CH2CH2OCH(CH3), -C10H21(D) $-C_\theta H_{17}(n)$ -C10H21(n) -C10H21(n) ·C₆H₁₇(n) -C,H17(n) .C,H,1(11) C,H1,0() ·CoHin(n) .C,H11(n) .C,H17(n) -CH₂-ph ·C,H -CH3 .CH3 ·CH3 .CH ·CH3 ·CH3 -CH3 ·CH3 -CH3 ·CH3 £ H J ·CH3 ·CH3 -CH3 H. R 1 2 ĊF₂ <u>ج</u> -H I Ξ H Ħ H H H I H H H H Ξ H H H R 10 H H E X H X H H Η Ħ H 王 I X ¥ H H -CONICHICH(CH)C,H6(n)]2 CON[CH,CH(C,H,)C,H,(a)], CONCHACH(C,H,)C,H,(a)], CONCH2CH(C2H2)C,H2(n)] CON[CH,CH(C,H,C,H,(n)], CON[C,H17(n)]2 OCH, ·C,H R, H H 王 H H H 王 Œ. -OCOC,H,CH(CH,)CH,C(CH,) CON[CH₂CH(C₂H₂)C₄H₆(n)]₂ CON[CH2CH(C,H,C,H,(n)], OCOCH, CH(C, H, C, H, (n) -0C,H₆(i) .ОСН, C,H CF, .CF3 **R** H H Ξ E H Ξ I H 一般式 (2) (i)%H'O-ن H_s R, H H H I H H I H Ħ Ħ 王 Ξ H 2 8 9 6 8 3 8 4 9 7 5 9 / 8 0 S 7 2 7 3 7 4 8 1 7 0 œ

第2数 (しんき)

·CH₂CH(C₂H₆)C₄H₉(n) .CH2CH(C2H4)C4H6(n) ·CH2CH(C2H,)C,H6(n) ·CH2CH(C2H4)C4H4(n) ·CH2CH(C2H6)C1H6(D) -CH2CH(C,H,)C,H,(n) CH2CH(C2H,)C,Ho(n) CH2CH(C,H,)C,H,(n) -CH2CH(C2H6)C4H6(n) ·CH2CH(C2H5)C4H6(n) ·CH2CH2OCH(CH3)2 -C,H17(n) ·CaH17(n) .C,H17(n) .C.H11(n) .CgH11(n) ·C,H17(n) ₹13 ĊĦ, GH. .CH ·CH3 .CH3 ·CH3 -CH3 .CH3 CH. ·CH3 CH, CH. CH, ·CH, ĊH, ĊH, ·CH3 R 12 .C,H,(i) -C₃H₂(i) R.1. H H X H H H H H H I H H -C,H,(t) R 10 H I H H H I H H H 田 H H X Ξ H I Ro H H H H H H H Н H H H H H H I H H COOCH2COOC, H₆(i) シクロヘキシル -OC,H11(n) ·C,H,(i) **5** H H H H H H H H H Ξ H H X -OCOC, H, CH(CH, JCH, C(CH,) -CON[CH,CH(C,H,C,H,(n)], -CON[CH,CH(C,H,C,H,(n)] CONCH2CH(C,H,C,H,(a)] CONHCH,CH(C,H,)C,H,(n) OCOCH,CH(C,H,)C,H,(a) -COOCH2COOC,H11(n) -COOC,H1(i) **一数对 (2)** -OC,H₉(i) -C,H₉(t) -C,H,(i) $\cdot C_3H_7(i)$ ·CH3 R, H I 103 樤 102 100 101 9 5 66 9 2 93 ж 6 0 6 9 4 2 6 8 7 6 का ह

第2数 (しんき)

-СН,СН,СН,ОСН(СН,), CH,CH(C,H,)C,H,(a) ·CH2CH(C2H2)C4H3(n) -C14H28(11) ·C14H29(n) .C,H1,(n) ·CleHss(n) -CueHan(n) -C₁₂H₂₅(n) .C12H25(n) ·C13H27(n) -C10H21(D) -CigHm(n) -C,H11(n) -C,H1,(n) -CH₃-ph .C,H1,(n) R 13 ·C4Hg(n) -C,H9(n) -C₃H₇(n) CH, ,H,O ĊH3 ·CH3 H. -CH -CH3 -CH3 ĊH. CH. -CH3 H. CH, R 12 -CH3 R : H H H Ξ Ħ H H H H H H H X H H ≈ 5 H H X H H Ξ H H H H H H Ħ H H H я • H H H H Η H Ŧ E H H H Ħ H I H Ή H COOCH, COOCH, CH(C, H, C, H, (n) CONCH,CH(C,H,JC,H,(n)) CON[CH,CH(C,H,)C,H,(n)] CON[CH,CH(C,H,JC,H,(n)], CON[CH3CH(C2H3)C4H9(n)] CONICH, CH(C, H, C, H, (n)), CON[CH,CH(C,H,JC,H,(n)], CONICH*CH(C2H2)C4H9(n)] CON[CH,CH(C,H,JC,H,(n)], CON[CH2CH(C2H2)C,H3(n)] CON[CH,CH(C,H,C,H,(n)], CONHCH,CH(C,H,)C,H,(n) CON[C14H22(n)] CONHC,H11(a) -CON[C,H,(i)] OCOC,H17(n) -COOC,H₆(i) 一般式 (2) **X** R, H 王 H H X H H I H H H Ξ H H H H H 120 115 116 1 18 119 113 108 112 114 褓 1 1 0 105 106 109 111 104 107 41

第2表 (つろき)

·C,H17(n) .C12H23(D) -CgH17(n) -C₈H₁₇(n) -C14H20(n) ·C₁₃H₂₇(n) ·Cl+Hza(n) -C₁₆H₃₃(n) .C,H17(n) -C_{1:1}H_{z7}(n) .C,H,E ·C,4Hz,(n) ·C₁₀H₃₃(n) -C₆H₁₇(n) .C,H17(n) ·C₈H₁₇(n) -C,H(n) -C₆H₁₃(n) -CoH13(n) .C,Ho(n) -C,H,(n) -C4H0(n) .C,H,(n) ·C,H,(n) ·C,H₀(n) $-C_4H_0(n)$ -C3H,(n) -CH3 CH, ĊH, ·CH3 ·CH, ĘH, R 12 Ę. R : H X H H H H H H H H Ξ I H H H H H R 10 H H X H H H H H H X CONCHICH(C2H2)C4H6(n)]; CON[CH2CH(C2H5)C4H6(n)], CON[CH,CH(C,H,)C,H,(n)], CONCH,CH(C,H,)C,H,(n)], CONICH, CH(C, H, C, H, (n)]2 -CON[CH*CH(C*H*)C,Ho(n)], CON[CH*CH(C*H*)C'H*(n)] CON[CH2CH(C2H2)C,H3(n)]2 COOCH,CH(C,H,JC,H,(n) R, H H H 田 Ξ H H 王 CON[C14Hm(n)] CON[C, Hm(n)] ж . H H H H H H H H H H Ξ H H H H CON[CH₂CH(C₂H₄)C₄H₆(n)]₂ CON[CH,CH(C,H,C,H,(n)], CON[CH2CH(C2H6)C4H6(D)]2 CON[CH2CH(C2H5)C4H6(n)] CON[CH,CH(C,H,)C,H,(n)], CON[CH,CH(C,H,JC,H,(n)], CON[CH,CH(C,H,C,H,(n)], CON[CH2CH(C2H5)C,H6(n)] 一般式 (2) R, × I H Ħ X H H Ξ Ξ 眯 135 136 137 123 124 125 126 1 2 8 129 130 132 133 2 2 127 131 134 121 49) S

第2数 (しんぎ)

-CH2CON[CH1CH(C2H2)C,H2]2 CH,COOCH,CH(C,H,)C,H, CH2CO-[4-(t-7' #4)71/47] .CH2CO-(2,5-1" 1417x143) -CH,COOC,H11(cyclo) -CH2CO-(3-17471/4)) -CH3CONHC,H1,(n) -CH2COOC10H21(n) -CH2COOC10H21(n) .CH,COOC,H17(n) .CH2COOC, H17(n) -CH,COOC,H1,(n) .CH,COOC,H1,(n) .CH2COOC, H17(a) .CH2COOC,H13(n) -CH2COOC, H1,(n) ·CH2COOCH2-ph R 13 CH, .CH3 ĊH, ·CH3 ĊH. ĊH, ·CH3 ĊH. CH, ·CH3 ·CH, -CH3 ·CH3 ·CH3 ·CH ĊH, CH. R 12 R H X I X H H H H H H H H H Ξ H H R 10 H H H エ H H H H H I H H H H H H I -COOCH2COOC6H13(n) -COOCH, COOC, H17(n) ·COOCH,COOC,H11(i) ンクロヘキンルオキン -COOCH,COOC,H₀(i) COOCH,COOC,H, シクロヘキシル -COOC, H₁₃(n) -COOC, H17(n) .cooc,H,1(i) .cooc,H₆(i) -0C₆H₁₇(n) ·C₆H₁₃(n) -C,H11(n) -C,H₀(n) ·C,H,(t) ·C,H₉(i) <u>د</u> 一般代 (2) Ħ H H H I H H H ᇫ Ξ H I H H X I H R, Ξ H H H Ξ H I I H H Ξ H H X Ξ 148 149 150 151 152 153 154 145 146 継 140 142 143 144 147 138 139 141

第2般 (しんむ)

\ \ \							
和;	-依其(2)	<u>.</u>					
ė Ž	R,	Re	Ro	R10	Rii	R12	R13
155	н	Н	-COOCH,CH(C,H,)C,H,	Н	H	-СН,	·C ₂ H,COOC,H ₆ (i)
156	н	H	COOCHICOOCHICHUCIH	H	Н	-CH3	·CH¹COOCH¹CH(C⁵H¹)C¹Hª
157	H	H	-COOC,H,CH(CH,)CH,C(CH,),	H	Н	·CH3	-CH2COOC6H17(a)
158	н	Н	-COOCH ₂ ·ph	H	Н	-СН,	-CH2COOCH2-ph
159	H	Н	OCOCHICH(CIH)CIH	H	Н	·СН	-CH ₂ COOC ₆ H ₁₁ (n)
160	Н	H	OCOC,H,CH(CH,)CH,C(CH,),	H	Н	.CH3	C2H,COOC,H ₆ (i)
161	H	Н	.0C0C,H,(i)	Н	H	·CH3	-CH2COOC4H17(n)
162	H	Н	.0COC,H ₁ ,(n)	H	Н	-CH3	-CH ₂ COOC ₁₀ H ₂₁ (n)
163	H	Н	-CONHCH,CH(C,H,)C,H,	H	Н	·CH3	-CH2CON[CH2CH(C4H2)C4H3]3
164	H	Н	-CONHC, H, (n)	Ξ	Н	·CH3	·CH2CONHC,H17(n)
165	H	Н	CONHC, H, CH(CH, CH, C(CH,),	Н	Н	·CH3	·CH²COOCH²CH(C²H²)C4H²
166	-C,H,(i)	Н	н	H	·C3H,(i)	.СН,	·CH,COOCH,CH(C,H,)C,H,
167	-CH3	Н	×	×	.C,H,(i)	-CH3	сн,соосн,сн(с,н,)с,н,
168	-C,H ₆ (t)	H	×	.C,H,(t)	H	-СН	·CH ₂ COOC ₆ H ₁₇ (n)
169	-C,H1(i)	Н	×	Н	Н	-СН,	·CH2COOC,H1;(n)
170	Н	-C,H,(i)	H	H	H	·CH3	.CH2COOC, H ₁₇ (n)
171	Н	H	CONHCHICH(C,H,)C,H,	Н	н	-СН3	·CżH'COOCH'CH(CłH')C'H"

第2数 (つづき)

-C,H,CON|CH,CH(C,H,)C,H,] C2H,CONICH,CH(C2H,)C,H,)2 CH,COOCH,CH(C,H,)C,H, CH2COOCH, CH(C2H,) C, H, CH2COOCH2CH(C2H2)C4H, CH,COOCH,CH(C,H,JC,H, -CH,COOCH,CH(C,H,)C,H, CH,COOCH,CH(C,H,)C,H, CH,COOCH,CH(C,H,)C,H, -CH2COOC10H21(n) .CH2COOC,H17(a) -C2H,COOC,H17(n) -CH2COOC, H17(n) .CH2COOC,H11(n) CH2COOC, H17(n) .CH2COOC,H13(n) .CH,COOC,H(1) R 13 ·C,H₉(n) ·CH3 -CH3 -CH3 -CH3 .CH3 ·CF3 ·CH3 CH, -CH3 ·CH3 CH, ·CH3 ĊF. ·CH3 CH, HJ. R 12 ·C,H, 2 Ħ H H H H H H H Ħ H H H H X H H R 10 I H H H H Ħ I H H H Ξ H H H Ή CONHCH,CH(C,H,)C,H, CONHCH, CH(C, H,) C, H, CONHCH,CH(C,H,)C,H, H H H H H H H COOCH COOCH CHIC HOO'H OCOC,H,CH(CH,)CH,C(CH,) COOCH,CH(C,H,)C,H, OCOCH, CH(C, H, JC, H, OCH, $\cdot C_2 H_b$ **ж** H H .0C,H,(i) OCH, C,H, .CF3 Ę. 8 H 王 H H H H H H -COOCH, COOC, H1, (n) .COOC,H11(i) 一般式 (2) .0C,H,(i) -C,H,(i) .C,H R, H H Ξ H H Ξ H H X Ξ 186 185 184 8 7 188 178 183 176 179 8 2 3 180 鯸 173 174 177 181 72 ນ 1 7 क्षा डु

第2数 (しんぎ)

¥ 2 E	おる女(ブンさ)						
名];	一般式 (2)						
ć Ž	R,	В,	R,	R 10	R1.1	R,12	R ₁₃
189	OCOCHICH(C.H.)C.H.	Ħ	H	H	Н	-СН3	-CH2COOC8H17(n)
190	OCOC,H,CH(CH,)CH,C(CH,),	H	н	H	н	.CH3	-CH2COOC,H17(n)
1 9 1	COOCH,CH(C,H,)C,H,	H	H	E	H	.CH3	-C,H,CON[CH,CH(C,H,C,H,)],
192	COOCH3COOCH3CH(C3H3)C,H3	Н	Н	H	Н	-CH3	-CH2COOCH2CH(C2H5)C,H5
1 9 3	CONHCH2CH(C2H2)C4H3	H	н	H	H	-CH3	-CH2CONHCH2CH(C3H3)C4H5
194	COOCH,COOC,H,OCH(CH,),	Н	H	H	H	сН	·CH ₂ COOC ₂ H,OCH(CH ₃) ₂

2数 (しんぎ

15

本発明のインクジェット記録用インクで用いる一般式(1)で表されるキノフタロン化合物は、常法に従い、例えば、特開平5-39269 号公報や特開平7-292264号公報に記載の方法等に準じて製造される。例えば、下記一般式(3)で表される3-ヒドロキシ-2-メチル-4-シンコニン酸誘導体と、一般式(4)で表される無水フタル酸誘導体を反応させる方法が挙げられる。

$$R_1$$
 $COOH$
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_4
 CH_4

R,

(式中、 R1~ R3 は前記に同じである。)

一般式(3)の化合物と一般式(4)の化合物の反応は、高沸点溶媒(例えば、ニトロベンゼン、スルホラン、ジクロロベンゼン、Nーメチ
 10 ルー2ーピロリドン、1,3ージメチルー2ーイミダゾリジノンなど)中、150~230℃で、1~20時間程度反応させる。

一般式 (1) で表されるキノフタロン化合物において、 $R_1 \sim R_3$ が $- CONR_4R_5$ または $- COOR_6$ で表される置換基である化合物は、 該置換基を有する式 (3) の化合物と式 (4) の化合物を反応させるか、 カルボン酸を有する式 (3) の化合物と式 (4) の化合物を反応させた後、エステル化やアミド化を行うことにより製造できる。

また、 $R_1 \sim R_3$ がアルキルチオ基である化合物は、一般式(1)の化合物を直接、あるいは式(3)または式(4)の化合物の $R_1 \sim R_3$

を予めハロゲン化した化合物を用い、アルカリ存在下、該アルキルチオールで置換することで製造できる。なお、一般式(1)で表される化合物の製造方法は、前記の方法に限定されるものではない。

本発明のインクジェット記録用インクに用いる一般式 (2) で表され 5 る化合物は、常法のアゾカップリングに従い、例えば、一般式 (5) で表されるアニリン類と一般式 (6) で表されるピリドン類とのカップリングにより製造される。

$$R_9 \xrightarrow{R_7} NH_2 \qquad (5)$$

$$R_{12}$$
 CN
 N
 R_{13}
 CN
 CN

(式中、R₇~R₁₃は前記に同じである。)

一般式(2)で表される化合物は、具体的には、例えば、塩酸中で、 10 一般式(5)で表されるアニリン類に、亜硝酸ナトリウム水溶液を加え てジアゾ化した後、一般式(6)で表されるピリドン類へ前記のジアゾ 化物を加え、アゾカップリング反応を行い、生成した化合物を濾別する ことで得られる。なお、一般式(2)で表される化合物の製造方法にお いては、前記の方法に限定されるものではない。

15 本発明に係る化合物は、各種インク、特にインクジェット記録方式用のイエロー系色素として有用である。該色素はそのままでも使用可能であるが、特にインクジェット記録方式用の色素として用いる場合、化合物中に含まれる不純物や無機物等による記録装置の吐出ノズルの目詰まりを防止するために、例えば、イオン交換樹脂や限外濾過による脱塩処

理や、その他の脱塩処理方法等、あるいはカラムクロマトグラフィーに より精製を行ってもよい。

本発明のインクジェット記録用水系インクは、少なくとも、一般式(1)で表されるキノフタロン化合物および一般式(2)で表されるピリドンアゾ化合物からなる群から選ばれる少なくとも一種のイエロー系色素、水、樹脂を主成分とし、すなわち、これらの成分を必須の成分とし、必要により、その他の成分、例えば分散剤、乳化剤、その他の添加剤や助剤を用いて、本発明に係る色素で着色された樹脂微粒子を水媒体中に分散し、乳化工程により乳化分散したエマルジョンの形態をとっている。

5

- 10 また、本発明のインクジェット記録用水系インクは、必要に応じて、 有機溶剤、添加剤等を含有していてもよい。一般式(1)で表される色素および一般式(2)で表される色素は、単独で用いてもよいし、2種類以上を混合して用いてもよく、また、その他の構造の異なった色素を混合してもよい。
- 15 本発明のインクジェット記録用水系インクにおいて、樹脂微粒子を構成する樹脂としては、その表面にイオン性基を有するものであれば良く、例えば、ポリエステル系樹脂、ビニル重合体、スチレン系樹脂、スチレンーアクリル共重合体、ポリウレタン系樹脂等の様々な樹脂を用いることができる。
- 20 (a)ポリエステル系樹脂としては、多価カルボン酸類と多価アルコール類から構成され、単独あるいは二種類以上組み合わせて重合させた樹脂等が挙げられる。

多価カルボン酸類としては、特に限定されるものではなく、例えば、 テレフタル酸、イソフタル酸、オルソフタル酸、1,5ーナフタレンジ 25 カルボン酸、2,6ーナフタレンジカルボン酸、ジフェン酸、スルホテ レフタル酸、5ースルホイソフタル酸、4ースルホフタル酸、4ースル

ホナフタレンー2、7ージカルボン酸、5ー〔4ースルホフェノキシ〕イソフタル酸、スルホテレフタル酸、pーオキシ安息香酸、pー(ヒドロキシエトキシ)安息香酸、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、フマール酸、マレイン酸、イタコン酸、ヘキサヒドロフタル酸、テトラヒドロフタル酸、トリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸等で示される芳香族多価カルボン酸、芳香族オキシカルボン酸、脂肪族ジカルボン酸、脂環族ジカルボン酸等が挙げられ、これらは金属塩、アンモニウム塩等としても使用できる。

5

多価アルコール類としては、特に限定されるものではなく、例えば、 エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-プロパンジオー 10 ル、2、3-ブタンジオール、1、4-ブタンジオール、1、5-ペン タンジオール、1.6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、 ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、2,2,4ートリメ チルー1.3-ペンタンジオール、ポリエチレングリコール、ポリプロ ピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、トリメチロールエ 15 タン、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエルスリトール、 1. 4-シクロヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサンジメタノー ル、スピログリコール、トリシクロデカンジオール、トリシクロデカン ジメタノール、メタキシレングリコール、オルトキシレングリコール、 1、4-フェニレングリコール、ビスフェノールA、ラクトン系ポリエ 20 ステルポリオール類等で示される脂肪族多価アルコール類、脂環族多価 アルコール類、芳香族多価アルコール類等が挙げられる。

また、前記の多価カルボン酸類と多価アルコール類との単独あるいは 二種類以上組み合わせて重合させたポリエステル樹脂は、通常知られて 25 いる末端封止可能な化合物を用いて、高分子鎖の末端の極性基を封止し たものを使用することもできる。 (b) ビニル重合体、スチレン系樹脂、スチレン-アクリル共重合体 等の樹脂としては、特に限定されるものではなく、例えば、以下に挙げ る重合性単量体から得られるものが挙げられる。

この重合性単量体としては、スチレン、oーメチルスチレン、mーメ チルスチレン、pーメチルスチレン、αーメチルスチレン、pーエチル 5 スチレン、2.4-ジメチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、 p-クロルスチレン、ジビニルベンゼン等のビニル系芳香族炭化水素、 アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸 n-プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アク リル酸イソブチル、アクリル酸tーブチル、アクリル酸nーペンチル、 10 アクリル酸イソペンチル、アクリル酸ネオペンチル、アクリル酸3-(メチル) ブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸シクロ ヘキシル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ノニ ル、アクリル酸デシル、アクリル酸ウンデシル、アクリル酸ドデシルア クリル酸フェニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸nープロピル、 15 メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イ ソブチル、メタクリル酸 t ーブチル、メタクリル酸 n ーペンチル、メタ クリル酸イソペンチル、メタクリル酸ネオペンチル、メタクリル酸3-(メチル)ブチル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、メタクリル酸 ヘキシル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸ノニル、メタクリル酸 20 デシル、メタクリル酸ウンデシル、メタクリル酸ドデシル等等の(メタ) アクリル酸エステル系、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マ レイン酸等の不飽和カルボン酸、(メタ)アクリルアミド、N-置換マ レイミド、無水マレイン酸、 (メタ) アクリロニトリル、ビニルケトン、 酢酸ビニル、塩化ビニリデン等の単独あるいは二種類以上組み合わせて 25 重合させた樹脂等が挙げられる。

(c)ポリウレタン系樹脂としては、イソシアネート類とイソシアネート類と反応し得る官能基を有する化合物から構成され、単独あるいは 二種類以上組み合わせて重合させた樹脂等が挙げられる。

イソシアネート類としては、例えば、エチレンジイソシアネート、ト 5 リメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキ サメチレンジイソシアネート、オクタメチレンジイソシアネート、ノナ メチレンジイソシアネート、2,2-ジメチルペンタンジイソシアネー ト、2, 2, 4ートリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、デカメ チレンジイソシアネート、ブテンジイソシアネート、1, 3-ブタジエ ン-1, 4-ジイソシアネート、2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレ 10 ンジイソシアネート、1,6,11-ウンデカトリイソシアネート、1. 3,6-ヘキサメチレントリイソシアネート、1,8-ジイソシアナト -4-イソシアナトメチルオクタン、2,5,7-トリメチルー1.8 ージイソシアナトー5ーイソシアナトメチルオクタン、ビス (イソシア 15 ナトエチル) カーボネート、ビス (イソシアナトエチル) エーテル、1. 4-ブチレングリコールジプロピルエーテルーω、ω $^{\prime}$ -ジイソシアネ ート、リジンジイソシアナトメチルエステル、リジントリイソシアネー ト、2-イソシアナトエチル-2,6-ジイソシアナトエチル-2,6 ージイソシアナトヘキサノエート、2-イソシアナトプロピル-2,6 20 ージイソシアナトヘキサノエート、キシリレンジイソシアナート、ビス (イソシアナトエチル) ベンゼン、ビス (イソシアナトプロピル) ベン ゼン、α, α、α', α'ーテトラメチルキシリレンジイソシアナート、 ビス (イソシアナトブチル) ベンゼン、ビス (イソシアナトメチル) ナ フタレン、ビス(イソシアナトメチル)ジフェニルエーテル、ビス(イ 25 ソシアナトエチル) フタレート、メシチレントリイソシアネート、2. 6-ジ(イソシアナトメチル)フラン等の脂肪族ポリイソシアネート、

イソホロンジイソシアネート、ビス (イソシアナトメチル) シクロヘキ サン、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、シクロヘキサンジイ ソシアネート、メチルシクロヘキサンジイソシアネート、ジシクロヘキ シルジメチルメタンジイソシアネート、2,2ージメチルジシクロヘキ シルメタンジイソシアネート、ビス(4-イソシアナト-n-ブチリデ 5 ン)ペンタエリスリトール、ダイマ酸ジイソシアネート、2-イソシア ナトメチルー3-(3-イソシアナトプロピル) -5-イソシアナトメ チルービシクロ[2, 2, 1]ーヘプタン、2ーイソシアナトメチルー 3-(3-イソシアナトプロピル)-6-イソシアナトメチルービシク ロ[2, 2, 1] ーヘプタン、2ーイソシアナトメチルー2ー(3ーイ 10 ソシアナトプロピル) -5-イソシアナトメチルービシクロ[2,2, 1] -ヘプタン、2-イソシアナトメチル-2-(3-イソシアナトプ ロピル) -6-イソシアナトメチルービシクロ [2,2,1]-ヘプタ ン、2-イソシアナトメチル-3-(3-イソシアナトプロピル)-6 - (2-イソシアナトエチル) - ビシクロ [2, 2, 1] - ヘプタン、 15 2-イソシアナトメチルー3-(3-イソシアナトプロピル)-6-(2-イソシアナトエチル) -ビシクロ[2,1,1]-ヘプタン、2-イソシアナトメチルー2ー(3ーイソシアナトプロピル)-5-(2-イソシアナトエチル)-ビシクロ [2.1,1]ーヘプタン、2-イソ シアナトメチル-2-(3-イソシアナトプロピル)-6-(2-イソ 20 シアナトエチル) - ビシクロ [2, 2, 1] - ヘプタン、ノルボルナン ビス(イソシアナトメチル)等の脂環族ポリイソシアネート、フェニレ ンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、エチルフェニレンジ イソシアネート、イソプロピレンフェニレンジイソシアネート、ジメチ ルフェニレンジイソシアネート、ジエチルフェニレンジイソシアネート、 25 ジイソプロピルフェニレンジイソシアネート、トリメチルベンゼントリ

イソシアネート、ベンゼントリイソシアネート、ナフタレンジイソシア ネート、メチルナフタレンジイソシアネート、ビフェニルジイソシアネ ート、トリジンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソ シアネート、3,3'-ジメチルジフェニルメタン-4.4'-ジイソ 5 シアネート、ビベンジルー4,4'-ジイソシアネート、ビス(イソシ アナトフェニル)エチレン、3,3'-ジメトキシビフェニル-4-4 'ージイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、ポリ メリックMDI、ナフタレントリイソシアネート、ジフェニルメタンー 6, 4'ートリイソシアネート、4-メチルージフェニルメタン-3, 10 5, 2', 4', 6'ーペンタイソシアネート、フェニルイソシアナト メチルイソシアネート、フェニルイソシアナトエチルエチルイソシアネ ート、テトラヒドロナフチレンジイソシアネート、ヘキサヒドロベンゼ ンジイソシアネート、ヘキサヒドロジフェニルメタンー4.4'ージイ ソシアネート、ジフェニルエーテルジイソシアネート、エチレングリコ 15 ールジフェニルエーテルジイソシアネート、1,3-プロピレングリコ ールジフェニルエーテルジイソシアネート、ベンゾフェノンジイソシア ネート、ジエチレングリコールジフェニルエーテルジイソシアネート、 ジベンゾフランジイソシアネート、カルバゾールジイソシアネート、エ チルカルバゾールジイソシアネート、ジクロロカルバゾールジイソシア 20 ネート等の芳香族ポリイソシアネート、チオジエチルジイソシアネート、 チオプロピルジイソシアネート、チオジヘキシルジイソシアネート、ジ メチルスルフォンジイソシアネート、ジチオジメチルジイソシアネート、 ジチオジエチルジイソシアネート、ジチオプロピルジイソシアネート、 ジシクロヘキシルスルフィドー4,4'ージイソシアネート等の含硫脂 25 肪族イソシアネート、ジフェニルスルフィドー2、4′ージイソシアネ

ート、ジフェニルスルフィドー4, 4'ージイソシアネート、3.3' -ジメトキシ-4,4'-ジイソシアナトジベンジルチオエーテル、ビ ス (4-イソシアナトメチルベンゼン) スルフィド、4、4'ーメトキ シベンゼンチオエチレングリコール-3,3'-ジイソシアネート等の 芳香族スルフィド系イソシアネート、ジフェニルジスルフィドー4.4 5 'ージイソシアネート、2、2'ージメチルジフェニルジスルフィドー 5, 5'-ジイソシアネート、3, 3'-ジメチルジフェニルジスルフ ィドー5, 5'ージイソシアネート、3, 3'ージメチルジフェニルジ スルフィドー6, 6'ージイソシアネート、4, 4'ージメチルジフェ ニルジスルフィド-5,5'-ジイソシアネート、3,3'-ジメトキ 10 シジフェニルジスルフィドー4,4'ージイソシアネート、4,4'ー ジメトキシジフェニルジスルフィド-3,3'-ジイソシアネート等の 芳香族ジスルフィド系イソシアネート、ジフェニルスルホンー4. 4' ージイソシアネート、ジフェニルスルホンー3,3'ージイソシアネー ト、ベンジディンスルホンー4,4′ージイソシアネート、ジフェニル 15 メタンスルホンー4、4′ージイソシアネート、4ーメチルジフェニル メタンスルホンー2、4'ージイソシアネート、4,4'ージメトキシ ジフェニルスルホンー3,3'ージイソシアネート、3,3'ージメト キシー4、4'ージイソシアネートジベンジルスルホン、4、4'ージ メチルジフェニルスルホンー3,3'ージイソシアネート、4,4'ー 20 ジーtertーブチルジフェニルスルホンー3,3'ージイソシアネー ト、4,4'ーメトキシベンゼンエチレンジスルホンー3.3'ージイ ソシアネート、4、4'ージクロロジフェニルスルホンー3、3'ージ イソシアネート等の芳香族スルホン系イソシアネート、4-メチルー3 -イソシアナトベンゼンスルホニル-4'-イソシアナトフェノールエ 25 ステル、4-メトキシ-3-イソシアナトベンゼンスルホニル-4'-

10

イソシアナトフェノールエステル等のスルホン酸エステル系イソシアネート、4ーメチルー4'ーイソシアネート、ジベンゼンスルホニルーエチレンジアミンー4,4'ージイソシアネート、4,4'ーメトキシベンゼンスルホニルーエチレンジアミンー3,3'ージイソシアネート、4ーメチルー3ーイソシアナトベンゼンスルホニルアニリドー4ーメチルー3'ーイソシアネート、チオフェンー2,5ージイソシアネート、チオフェンー2,5ージイソシアネート、チオフェンー1,4ージチアンー2,5ージイソシアナトメチル、1,4ージチアンー2,5ージイソシアナトメチル等の含硫複素環化合物等が挙げられる。前記イソシアネート類と反応し得る官能基を有する化合物としては、例えば、以下のものが挙げられる。

ポリオール化合物:エチレングリコール、ジエチレングリコール、ト リエチレングリコール、テトラエチレングリコール、プロピレングリコ ール、ジプロピレングリコール、ブチレングリコール、ネオペンチルグ 15 リコール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパ ン、ブタントリオール、1,2-メチルグリコサイド、ペンタエリスリ トール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、ソルビ トール、エリスリトール、スレイトール、リビトール、アラビニトール、 キシリトール、アリトール、マニトール、ドルシトール、イディトール、 20 グリコール、イノシトール、ヘキサントリオール、トリグリセロース、 ジグリペロール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、 ポリテトラエチレンエーテルグリコール、トリス (2-ヒドロキシエチ ル) イソシアヌレート、シクロブタンジオール、シクロペンタンジオー ル、シクロヘキサンジオール、シクロヘプタンジオール、シクロオクタ 25 ンジオール、シクロヘキサンジメタノール、ヒドロキシプロピルシクロ ヘキサノール、トリシクロ $[5, 2, 1, 0^{2.6}]$ デカンージメタノー

ル、ビシクロ [4, 3, 0] -ノナンジオール、ジシクロヘキサンジオ ール、トリシクロ[5,3,1,1]ドデカンジオール、ビシクロ[4, 3. 0] ノナンジメタノール、トリシクロ [5, 3, 1, 1] ドデカン ーエタノール、ヒドロキシプロピルトリシクロ [5,3,1,1]ドデ カノール、スピロ[3,4]オクタンジオール、1,1'ービシクロへ 5 キシリデンジオール、シクロヘキサントリオール、マルチトール、ラク チトール等の脂肪族ポリオール;ジヒドロキシナフタレン、トリヒドロ キシナフタレン、テトレヒドロキシナフタレン、ジヒドロキシベンゼン、 ベンゼントリオール、ビフェニルテトラオール、ピロガオール、(ヒド ロキシナフチル) ピロガロール、トリヒドロキシフェナントレン、ビス 10 フェノールA、ビスフェノールF、キシリレングリコール、ジ(2-ヒ ドロキシエトキシ) ベンゼン、ビスフェノールA-ビスー(2-ヒドロ キシエチルエーテル)、テトラブロムビスフェノールA、テトラブロム ビスフェノール A - ビス - (2 - ヒドロキシエチルエーテル)、ビスフ ェノールS等の芳香族ポリオール;ジブロモネオペンチルグリコール等 15 のハロゲン化ポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカプロラクト ゛ン、ポリチオエーテルポリオール、ポリアセタールポリオール、ポリカ ーボネートポリオール、ポリカプロラクトンポリオール、ポリチオエー テルポリオール、ポリブタジエンポリオール、フランジメタノールの他 にシュウ酸、グルタミン酸、アジピン酸、酢酸、フタル酸、イソフタル 20 酸、サリチル酸、ピロメリット酸等の有機酸と前記ポリオールとの縮合 反応生成物、前記ポリオールとエチレンオキシドや、プロピレンオキシ ド等アルキレンオキシドとの付加反応生成物、アルキレンポリアミンと アルキレンオキシドとの付加反応生成物、2,2-ジメチロール乳酸、 2. 2-ジメチロールプロピオン酸、2, 2-ジメチロールブタン酸、 25 2.2-ジメチロール吉草酸、3.4-ジアミノブタンスルホン酸、3,

44

6-ジアミノー2ートルエンスルホン酸、及びこれらのカプロラクトン 変性品;2-メルカプトエタノール、3-メルカプトー1,2-プロパ ンジオール、グリセリンジ(メルカプトアセテート)、1-ヒドロキシ -4-メルカプトシクロヘキサン、2,4-ジメルカプトフェノール、 5 2-メルカプトハイドロキノン、4-メルカプトフェノール、1,3-ジメルカプトー2-プロパノール、2,3-ジメルカプトー1,3-ブ タンジオール、ペンタエリスリトールトリス (3ーメルカプトプロピオ ネート)、ペンタエリスリトールモノ(3 ーメルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールトリス(チオグリコレート)、ペンタエリス リトールペンタキス (3ーメルカプトプロピオネート) 、ヒドロキシメ 10 チルートリス (メルカプトエチルチオメチル) メタン、1ーヒドロキシ エチルチオー3ーメルカプトエチルチオベンゼン、4ーヒドロキシー4 'ーメルカプトジフェニルスルフォン、2-(2-メルカプトエチルチ オ) エタノール、ジヒドロキシエチルスルフィドモノ (3-メルカプト プロピオネート)、ジメルカプトエタンモノ(サルチレート)、ヒドロ 15 キシエチルチオメチルートリス(メルカプトエチルチオ)メタン等が挙 げられる。

この他、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、プロピレンジアミン、ブチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、シクロヘキシレンジアミン、ピペラジン、2ーメチルピペラジン、フェニレンジアミン、トリレンジアミン、キシレンジアミン、α,α'ーメチレンビス(2ークロルアニリン)3,3'ージクロルーα,α'ービフェニルアミン、mーキシレンジアミン、イソフォロンジアミン、Nーメチルー3,3'ージアミノプロピルアミン、ノルボルネンジアミン等に挙げられるポリアミノ化合物、ポリチオール化合物、セリン、リシン、ヒスチジン、等のαーアミノ酸、更にこれら上記の活性水素化

合物のハロゲン置換体も使用することが出来る。これらはそれぞれ単独 で用いることも、また 2 種類以上混合して用いても良い。

これらの樹脂は、単独あるいは二種類以上混合させて用いることもできるが、なんらこれらに限定されるものではない。

5 樹脂は、その表面にイオン性基を含有することによって優れた水分散性を発現する。このようなイオン性基としてはスルホン酸基、カルボン酸基、硫酸基、リン酸基、ホスホン酸基およびホスフィン酸基もしくはこれらのアルカリ金属塩基やアンモニウム塩基、または第1級~第3級アミン基等を例示することができ、カルボン酸アルカリ金属塩基、カルボン酸アンモニウム塩基、スルホン酸アルカリ金属塩基およびスルホン酸アンモニウム塩基が好ましく、特にスルホン酸アルカリ金属塩基およびスルホン酸アンモニウム塩基が水分散安定性の点で好ましい。イオン性基の導入は、樹脂合成時にイオン性基を有する単量体を添加すればよい。

15 例えば、ポリエステル系樹脂にイオン性基としてカルボン酸アルカリ金属塩基またはカルボン酸アンモニウム塩基を導入する場合には、ポリエステルの重合末期に、トリメリット酸等の多価カルボン酸を系内に導入することにより、樹脂末端にカルボキシル基を付加し、さらにこれをアンモニア、水酸化ナトリウム等で中和することによりカルボン酸塩の基に交換する方法用いることができる。

また、ポリエステル系樹脂微粒子にイオン性基としてスルホン酸アルカリ金属塩基またはスルホン酸アンモニウム塩基を導入する場合には、スルホン酸アルカリ金属塩基またはスルホン酸アンモニウム塩基を有するモノまたはジカルボン酸を系内に導入することにより、これらのイオン性基をポリエステル樹脂に導入することができる。

25

塩としてはアンモニウム系イオン、Li、Na、K、Mg、Ca、C

15

u、Fe等が挙げられ、特に好ましいものはKまたはNaである。

本発明は、一般式(1)で表される化合物および一般式(2)で表される化合物から選ばれる少なくとも1種の色素で着色された樹脂微粒子、この樹脂微粒子を水媒体中に分散した分散体、及び分散体を経て乳化分散されたエマルジョンであるインクジェット記録用水系インクを含む。

本発明に係る色素で着色された樹脂微粒子は、次のように製造される。 ①前記の重合性単量体に色素を溶解または分散させた後、乳化重合を行う方法、

- ②前記の重合性単量体の重合を行い樹脂を得た後、色素を直接添加し、
- 10 必要に応じて添加剤等を加えて均一溶解または均一分散させて着色する方法、
 - ③水溶性有機溶媒(例えば、アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、ジオキサン等)や通常知られている造膜助剤(例えば、テキサノール、N, N-ジメチルピロリドン等)に色素を溶解または分散させたものを、重合を行った前記の樹脂に加え、また、必要に応じて添加剤等を加えて均一溶解または均一分散して、着色する方法、
 - ④水不溶性有機溶媒(例えば、トルエン等)に色素を溶解または分散させたものを、重合を行った前記の樹脂に加え、また、必要に応じて添加剤等を加えて均一溶解または均一分散、さらに水を加えて水分散体とし
- 20 乳化を行い、さらに必要に応じて水不溶性有機溶媒を留去して着色する 方法、または、
 - ⑤前記の樹脂の水系分散体を得た後、色素を加えて、高温処理を行う高 温染色法等によって着色する方法、

等で製造される。

25 これらの方法で製造される本発明に係る色素で着色された樹脂微粒子は、その粒子径については特に限定されないが、水媒体中に分散剤を用

10

15

25

いて分散させる分散体においては、粒子径が小さいほど好ましく、特にインクジェット記録用色素分散体として用いられる場合は、平均粒径が0.01~1μm、さらに0.05~0.8μmであるのが好ましい。また、色素で着色された樹脂微粒子を水媒体中に分散させた分散体の製造は、特に限定されるものではなく、分散体を適用する用途に応じて、選択された分散体を用い、及び所望の組成の分散体とすることが出来る。

着色された樹脂微粒子において、色素は、色素と樹脂との相溶性に左右されて、樹脂中に均一に溶解または一部樹脂の表面に均一に分散付着するものも含むが、好ましくは、色素が樹脂中に均一に溶解したものである。樹脂に対する色素の量は、通常1~90重量%、好ましくは5~50重量%である。しかし、特に限定されるものではない。

また、これらの着色された樹脂微粒子またはその分散体は、その疎水性を活かして各種の着色、記録用材料として適用できる。また、これらを乳化する工程を経てエマルジョンとしてインクジェット記録用水系インクを製造することが出来る。

本発明のインクジェット記録用水系インクは、上記の一般式(1)で表される色素及び/または一般式(2)で表される色素(以下、単にインクジェット記録用色素と言う)、樹脂及び水を必須の成分として用いるエマルジョンであり、次の方法で製造できる。

- 20 ①前記の重合性単量体にインクジェット記録用色素を溶解または分散させた後、乳化重合を行い、必要に応じて添加剤等を加えて均一溶解または均一分散、さらに水を加えて水分散体とし乳化を行う方法、
 - ②重合を行い前記の樹脂を得た後、インクジェット記録用色素を直接添加し、必要に応じて添加剤等を加えて均一溶解または均一分散、さらに水を加えて水分散体とし乳化を行う方法、
- ③水溶性有機溶媒(例えば、アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒ

48

ドロフラン、ジオキサン等)や通常知られている造膜助剤(例えば、テキサノール、N, Nージメチルピロリドン等)にインクジェット記録用色素を溶解または分散させたものを、重合を行った前記の樹脂に加え、また、必要に応じて添加剤等を加えて均一溶解または均一分散、さらに水を加えて水分散体とし乳化を行い、さらに必要に応じて水溶性有機溶媒を留去する方法、

④水不溶性有機溶媒(例えば、トルエン等)にインクジェット記録用色素を溶解または分散させたものを、重合を行った前記の樹脂に加え、また、必要に応じて添加剤等を加えて均一溶解あるいは均一分散、さらに水を加えて水分散体とし乳化を行い、さらに必要に応じて水不溶性有機溶媒を留去する方法、

あるいは、⑤前記の樹脂の水系分散体を得た後、インクジェット記録用 色素を加えて、高温処理を行う高温染色法等によって着色し、着色した 樹脂を微粒子の水分散体の乳化を行う方法、

15 等で製造される。

5

10

20

なお、製造に際しては、不溶物を除去するため、メンブランフィルタ ー等の微小孔径のフィルターで濾過することもある。

乳化して得られた水系分散体中の着色樹脂微粒子(以下、色素で着色した樹脂微粒子を単に着色樹脂微粒子ということもある)は、平均粒径が 0.01~1μmであることが好ましく、さらに 0.05~0.8μmであることが特に好ましい。平均粒径が小さすぎると画像濃度の低下や耐水性の低下を引き起こす可能性があり、また、大きすぎるとインク中における分散安定性が低下して沈降物が生じ保存安定性が悪くなる問題や、ノズルの目詰まり等の問題を引き起こす可能性がある。

25 着色樹脂微粒子中の色素の含有量は、用途、目的、色素の種類、インク組成、インクの印字濃度、目詰まり性にもよるが、樹脂中に、1~9

0重量%、好ましくは5~50重量%である。

色素の含有量が少ないと十分な記録画像を得ようとした際、多量のインクを必要とし、記録装置の印字ヘッドや記録紙に負荷がかかり、また、多いと色素が樹脂粒子から析出し易くなりインク中に析出物を生じ、印字ヘッドの目詰まり等を引き起こす。

また、本発明のインクジェット記録用水系インク(以下、単にインクと言う)には、インクの色調を調整するために、その他の色素や、インク特性を損なわない程度に、公知の染料や顔料をエマルジョンまたは微分散状態に処理したものを添加しても差し支えない。

10 また、インク中の着色樹脂微粒子の含有量は1~70重量%、好ましくは5~50重量%である。

本発明のインクには、必要に応じて、インクの保湿性、表面張力、粘度、乾燥速度等を調整するために、水溶性有機溶媒を含有させることが可能である。

水溶性有機溶媒としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、プロピレングリコール、1,3ープロパンジオール、グリセリン、チオグリコール等の多価アルコール類;エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチルエーテル、リエチレングリコールモノメチルエーテル等の多価アルコールエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル等の多価アルコールエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、N,Nージメチルホルムアミド、N,Nージメチルホルムアミド、N,Nージメチルアセトアミド等のアミド類;2ーピロリドン、Nーメチルー2ーピロリドン、Nービスチルー2ーピロリドン、Nービスチルー2ー

イミダゾリジノン等の含窒素化合物、テトラヒドロフラン、ジオキサン

50

等のエーテル類、メタノール、エタノール、1ープロパノール、2ープロパノール、1ーブタノール、2ーブタノール等のアルコール類、グリセリン等を用いることができる。これらの水溶性有機溶媒を含有させる場合には、インク全量に対して1~20重量%含有させることが好ましい。

5

10

15

20

また、インクの保存安定性を向上させるためにインクのpHを $7\sim1$ 0 に調整することが好ましい。pH調整剤としては、 $NaHCO_3$ 、 $Na_2B_4O_7$ 、エタノールアミン、ジエタノールアミンおよびトリエタノールアミン等のアルカノールアミン、水酸化カリウム及び水酸化リチウム等のアルカリ金属の水酸化物等が挙げられる。

また、本発明のインクには、従来使用されている種々の添加剤を、必要に応じて加えることができる。例えば、紫外線吸収剤、酸化防止剤、分散剤、分散安定剤、キレート化剤、水溶性ポリマー、マスキング剤、防かび剤、防腐剤、粘度調節剤、界面活性剤、表面張力調整剤、pH調整剤、比抵抗値調整剤、近赤外線吸収剤、浸透剤等の添加剤が挙げられる。

前記成分から構成される本発明のインクは、インクジェット記録方式のインクとして使用する以外に、筆記用具等のインクとしても使用可能であり、記録特性、保存安定性、被記録材への定着性、記録画像の鮮明性、耐光性、耐水性等に優れたものである。また、本発明で使用する色素は、有機溶剤に対する溶解性が高いため、捺染用途、印刷用途等の溶剤型インクジェットインクとしても利用可能である。

実施例

25 以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。なお、実施例中の「部」は重量部を示

す。

色素の製造例1

第1表中の色素 No. 1は次の方法で製造した。

スルホラン285部にトリメリット酸無水物21.1部を加え、18 5 5℃に加熱し、更に3ーヒドロキシー2ーメチルー6ーイソプロピルキ ノリンー4ーカルボン酸24.6部を加えて、200℃で1時間反応さ せ、目的物の前駆体である下記式 (7)

の化合物37.2部を得た。

○一ジクロロベンゼン25部に、式(7)の化合物5部を加え、10
 10 0℃に昇温した。そこに、塩化チオニル3.6部を滴下し、2.5時間保温後、減圧下、過剰の塩化チオニルを留去した。100℃でジ(2-エチルヘキシル)アミン15部を滴下、2時間保温攪拌し、室温まで冷却した。反応液をメタノール50部に排出し、下記式(8)

で表される色素No. 1を6部得た。

15 この色素のトルエン溶液中における極大吸収波長 (λ max) は 4 5 3 および 4 2 9 n m であり、 4 5 3 n m におけるグラム吸光係数 (ε g)

52

は90600m1/g・cmであった。元素分析の結果を下記に示した。 ・元素分析結果:

分析値 C:76.3% H:8.4% N:4.6%

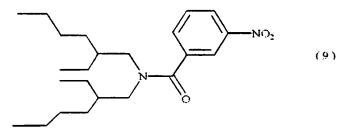
計算値 C: 76.2% H: 8.4% N: 4.7%

5 この化合物は溶媒溶解性が高く、室温にてトルエンに対し30%以上の溶解性を示した。

色素の製造例2

第2表中の色素No. 118は以下の方法で製造した。

10 トルエン100部に塩化mーニトロベンゾイル26.7部を加え、さらにジー2ーエチルヘキシルアミン34.8部、及びピリジン11.4 部を加えて、4時間反応させた後、反応マスを濾過して析出固形物を除き、濾液を濃縮し、目的物前駆体である下記式(9)



の化合物 5 6. 2 部を得た。式 (9) の化合物 5 3. 0 部をジメチルホ 15 ルムアミド 2 5 0 部に加え、更に 2 0 %水硫化ソーダ水 1 0 0 部を加え、 7 0 ℃で 2 時間反応させた後、 3 0 ℃まで冷却した。これを水 2 5 0 部 に排出し、さらにトルエン 1 0 0 部を加え、混合静置後、上層を抽出、 濃縮し、目的物前駆体である下記式 (1 0)

の化合物 4 6. 6 部を得た。

n-オクチルアミン39.6部、シアノ酢酸エチル17.0部を混合し、2時間反応後、水30部、及び、3-オキソエナント酸エチル29.8部を加え、90℃にて2時間反応させた。この反応マスを、3%硫酸水400部中に排出し、更にトルエン100部を加え、混合静置後、上層を抽出、濃縮し、目的物前駆体である下記式(11)

の化合物 40.8部を得た。

メタノール100部に式(10)の化合物14.3部、及び、11% 塩酸29部を加えた後、撹拌し、10℃以下まで冷却した。次いで30% 10 亜硝酸ソーダ水溶液11部を加え1時間反応させた後、スルファミン酸 0.18部を加え、10℃以下で更に30分撹拌した(ジアゾニウム塩 溶液)。一方、メタノール100部、式(11)の化合物12.1部、 及び、6%苛性ソーダ水30部を混合した後、10℃以下まで冷却した。 ここに前記ジアゾニウム塩溶液を加え、3時間反応させた。水500部 を装入し撹拌後、デカントにより上澄を除去し、タール分のみ取り出し た。カラムクロマトグラフィー精製を行い、下記式(12) で表される色素No.118を12.7部得た。 WO 01/09256

54

この色素のトルエン溶液中における極大吸収波長(λ max)は432 n mであり、432 n mにおけるグラム吸光係数(ϵ g)は62000 ml/g・c mであった。元素分析の結果を下記に示した。

・元素分析結果:

5 分析値 C: 72.6% H: 9.5% N: 10.5%

計算値 C:72.8% H:9.6% N:10.4%

この化合物は溶媒溶解性が高く、室温にてトルエンに対し30%以上の溶解性を示した。

10 実施例 1

着色樹脂微粒子及びその分散液(A)の製造例

温度計、攪拌機を備えたオートクレーブ中に、ジメチルテレフタレート180部、5ーナトリウムスルホイソフタル酸ジメチルエステル10部、エチレングリコール130部、トリシクロデカンジメタノール25部、テトラブトキシチタネート0.1部を装入し、180~220℃で約3時間加熱してエステル交換反応を行った。次いで、反応混合物を240℃まで加熱した後、オートクレーブ内の圧力を10mmHgまでゆっくりと下げ、1時間反応を続けた。オートクレーブ内の圧力を大気圧までもどし、共重合ポリエステル樹脂を得た。

20 次に、得られたポリエステル樹脂100部、メチルエチルケトン15 0部、テトラヒドロフラン150部、第1表中No.1で表されるイン クジェット記録用色素10部を混合した後、水600部を添加し、さら に混合した。この混合物を0. 8 ミクロンのメンブランフィルターで濾過し、加熱して溶剤を留去させた。冷却後、水を加えて固形分濃度を2 0 重量%とし、着色樹脂微粒子分散液(A)を得た。分散液中に分散している微小樹脂粒子は平均粒径0. 2 μ mを有するイエロー色に着色された樹脂の微小粒子であった。

特性の評価

5

10

該着色樹脂微粒子分散液にグリセリンおよび水を添加し、固形分15 重量%を含有する水系インクを得た。この水系インクを用い、ピエゾ方 式インクジェットプリンター用インクカートリッジに充填し、同方式プ リンターにより印字及び画像記録を行い、下記の項目について試験を行った。その結果を第3表に示す。

なお、各試験項目の評価基準は下記の通りである。

(A) 乳化評価:エマルションインク作製時における乳化の状況を目視にて評価した。

15 評価基準:乳化良好 : ◎

僅かに浮遊物があるが実用上問題ないレベル : ○

僅かにゲル化が見られ問題となる可能性があるレベ

ル : Δ

乳化不良でインクとして問題あり : ×

20 (B) 画像評価:普通紙に画像を形成させ、滲み状態を目視により判定 した。

評価基準:滲みがない :◎

滲みはあるが画像には影響なし:○

滲みが目立つ : ×

25 (C) 画像記録濃度評価: 画像記録された普通紙を、反射濃度計(マクベス社製)を用い、記録濃度 (OD値) を測定し、画像記録濃度評価を

行った。

5

評価基準: OD値が1.1以上: ©

OD値が1.0~1.1未満:○

OD値が 0. 8~1. 0未満:△

OD値が 0 . 8 未満 : ×

(D) 耐水性評価:試験の画像記録された普通紙の印字部分を、水に漬ける前と水に漬けて自然乾燥後の印字濃度(OD値)を反射濃度計で測定し、OD」を比較して耐水性評価を行った。

 OD₁ = (水に漬けて自然乾燥後のOD値) / (水に漬ける前のOD値

 10) × 1 0 0

評価基準: OD値が90~100% : © ©

OD値が80~90%未満:◎

OD値が70~80%未満:○

OD値が50~70%未満:△

15 О D 値が 5 0 % 未満 : ×

- (E) 耐光性評価:キセノンフェードメーター (スガ試験機社製) を用い、照射前と100時間照射した後の印字濃度 (OD値) を測定し、OD2を比較して耐光性評価を行った。
- OD₂ = (照射後のOD値) / (照射前のOD値) × 1 0 0

20 評価基準: OD値が90~100%: ◎◎

OD値が80~90%未満:◎

OD値が 7 0 ~ 8 0 %未満:○

OD値が50~70%未満:△

OD値が50%未満:×

25 (F)インクの保存安定性評価:水系インクの初期保存安定性(40℃、 1ヶ月間保存)、更に長期保存安定性(40℃、3ヶ月間保存)を評価

するため、それぞれ保存した後の水系インクの状態を目視にて観察し、また上記プリンターで長時間連続記録して、目詰まりの有無を観察した。

(F-1) インクの保存後の状態

評価基準:沈殿物、浮遊物が全くなく問題なし:○

5 僅かに浮遊物が見られる : △

沈殿物、浮遊物が見られ問題あり :×

(F-2) 目詰まりの有無

評価基準:異常なし : ○

現段階では問題ないレベル:△

10 異常あり : ×

実施例2

着色樹脂微粒子分散液(B)の製造例

温度計、攪拌機を備えたオートクレーブ中に、ジメチルテレフタレー ト 150部、ジメチルイソフタレート 50部、5-ナトリウムスル 15 ホイソフタル酸ジメチルエステル 5部、エチレングリコール 150 部、ネオペンチルグリコール 250部、テトラブトキシチタネート 0 . 1部を装入し、180~220℃で約3時間加熱してエステル交換反 応を行った。次いで、反応混合物を240℃まで加熱した後、オートク レーブ内の圧力を10mmHgまでゆっくりと下げ、1時間反応を続け 20 た。オートクレーブ内の圧力を大気圧までもどし、共重合ポリエステル 樹脂を得た。次に、得られたポリエステル樹脂100部、メチルエチル ケトン150部、テトラヒドロフラン150部、第1表中No. 5で表 されるインクジェット記録用色素10部を混合した後、水600部を添 加し、さらに混合した。この混合物を 0.8ミクロンのメンブランフィ 25 ルターで濾過し、加熱して溶剤を留去させた。冷却後、水を加えて固形 分濃度を20重量%とし、着色樹脂微粒子分散液(B)を得た。分散液中に分散している微小樹脂粒子は平均粒径0.3 μ m を有するイエロー色に着色された樹脂の微小粒子であった。

該着色樹脂微粒子分散液にグリセリンおよび水を添加し、固形分15 重量%を含有する水系インクを得た。実施例1と同様にインクの特性の 評価を行った結果を第3表に示す。

実施例3~151

第1表または第2表に記載のインクジェット記録用色素を用い、実施 10 例1あるいは2の方法でインクを作製し、該インクの特性評価を行い、 その結果を、第3表に示した。なお、第3表中の「インク製造法」は実 施例1あるいは2のいずれかの方法を示す。

本発明のインクジェット記録用色素を用いた全ての水系インクは、特に耐水性に優れ、長期に渡る保存安定性に優れたものであった。また、記録画像においても良好で滲みもなく、耐光性に優れたものであった。

比較例1

15

で表されるキノフタロン系色素を用い、実施例2の方法に準じてインク 20 を作製したところ、一部不溶物が見られた。該インクをフィルターに通 して不溶物を除去した後、同様に特性評価を行った。その結果、第3表

に示すように、本発明のインクジェット記録用色素に比べ、著しく悪かった。

比較例2

下記式(14)

5 で表されるキノフタロン化合物を用い、実施例1の方法に従い、インクジェット記録用インクを作製したところ、色素の溶解性が低いため一部不溶物が見られた。該インクをフィルターに通して不溶物を除去した後、同様に特性評価を行った。その結果、第3表に示すように、本発明のインクジェット記録用色素に比べ、著しく悪かった。

10

比較例3

油溶性染料 C.I. Solvent Yellow 16

$$\begin{array}{c|c}
 & HC \\
 & N \\
 & N$$

C.I.Solvent Yellow 16

を用い、実施例1に準じてインクジェット記録用インクを作製したとこ 15 ろ、色素の溶解性が低いため一部不溶物が見られた。該インクをフィル

60

ターに通して不溶物を除去した後、同様に特性評価を行った。その結果、 第3表に示すように、本発明のインクジェット記録用色素に比べ、著し く悪かった。

1	光の数											
No.	東超河		インク	李祖							1	
1		Š.	製造法	٧	-			Э	7	귀	7	77
12 1 1 1 1 1 1 1 1 1	-	-	英糖例1	0	-	_		00	0	0	0	0
2	2	صد	実施例2	0	_	\vdash	0	0	0	Δ	0	V
3	8	8	英指列1	0	-	\vdash		00	0	٥	0	V
1	4	တ	-	0	-	_	_	0	0	۵	0	Δ
C	2	4	_	⊲	╁	Н		0	0	×	0	×
13	9	9	-	0	╁╾	 	_	0	0	Δ	0	Δ
12	7	6	-	0	┼┈	1	T	0	0	۵	0	D
13	8	12	-	0	╫	†		0	0	0	0	0
17	6	13	-	⊲	 		\vdash	0	0	Δ	0	۷
19	2	17	-	0	┼─		\vdash	8	0	0	0	0
20	=	19	_	⊲	 		Г	0	0	0	0	0
1	12	8	_	0	\vdash		Г	0	0	0	0	0
25	13	21		0	1			00	0	0	0	0
1	14	25	-	⊲	\vdash			0	0	٥	0	۷
1	12	26	-	٥	0			0	0	٥	0	٥
S	16	2	実施例2	0	0	1	П	00	0	0	0	٥
1	17	80	-	0	0	Г		0	0	۷	0	D
1	18	4		4	0	Т	П	0	0	×	0	×
C	13	2	_	0	0			0	0	Δ	0	٥
10 1	8	9	_	0	0			0	0	۷	0	Δ
11 1 6 6 6 6 6 6 6 6	21	2	_	4	0			0	0	۷	0	٥
15 1 0 0 0 0 0 0 0 0 0	23	=	_	0	0	Π	Γ	8	0	0	0	0
16 1 A B C C C C 22 1 C C C C C C 23 1 C C C C C C 24 1 C C C C C C 27 1 C C C C C C	rz.	15		V	0	П		0	0	Δ	0	∇
22 1 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0	24	16	_		0	T		0	0	Δ	0	Q
23 1	প্র	22		0	0	1	1	0	0	۵	0	٥
24 1	92	83		Ø	0		0	0	0	×	0	×
27 1	27	22	_	◁	0		0	0	0	×	0	×
	8	27	-	٥	0	4	0	0	0	۷	0	۷

第3数 (シンを)	(3/2¢)										
東施列	命無	477	華	性評価							- 1
	Ž.	製造法	٨	В	၁	D	3	F-1 (一ヶ月後)	F-1 (三ヶ月後)	F-2 (一ヶ月後)	F-2 (三ヶ月後)
83	88	更施例1	0	0	0	00	00	0	0	0	0
ဆ	83	-	0	0	0	00	00	0	0	0	0
31	88	-	0	0	0	8	00	0	0	0	0
32	31	_	0	0	0	0	0	0	۵	0	Δ
33	32	_	0	0	0	0	8	0	0	0	0
34	33	-	0	0	0	8	00	0	0	0	0
35	34	-	0	0	0	0	0	0	0	0	0
88	83	-	0	0	0	0	00	0	0	0	0
37	36		0	0	0	0	0	0	Δ	0	٥
88	88	実施例2	0	0	◁	0	0	0	٥	0	Δ
89	41	实施例1	0	0	◁	0	0	0	Δ	0	٥
ş	42	-	0	0	◁	0	0	0	٧	0	Δ
41	4	_	0	0	⊲	0	0	0	δ	0	Δ
43	94	-	4	0	⊲	00	0	0	۷	0	◁
43	47	_	0	0	⊿	00	0	0	٥	0	Q
4	\$	_	0	0	۵	00	0	0	0	0	0
9	22	_	⊲	0	۵	0	0	0	۷	0	Δ
46	52	_	٥	0	×	0	0	Δ	×	0	×
47	83	-	⊲	0	×	0	0	Δ	×	0	×
48	55	-	ಠ	0	×	0	0	0	Q	0	٥
49	92	实施例2	0	0	0	8	0	0	0	0	0
8	57	-	0	0	0	8	0	0	0	0	0
51	88	_	0	0	0	00	0	0	0	0	0
62	8	_	0	0	٥	00	0	0	0	0	0
53	61	-	0	0	0	000	0	0	0	0	0
Z	8		◁	0	۷	0	0	0	۵	0	Δ
35	64	_	۵	0	٥	0	0	0	۵	0	٥
92	65	•	۷	0	۷	0	0	0	×	0	×

第3数 (シジを)	(シム社)										
東施伊	命継	インク	新田	生产				ļ	1	E 0 (-1 B44)	15-9 (デル日後)
	ž	製造社	٧	В	ပ	Ω	Ε	F-1 (一ヶ月後)	ドー1 (二ケ月仮)	اد	
57	98	東施例2	۷	0	Δ	0	0	0	٥		1
25	89	安施例1	٥	0	۷	0	0	0	V		10
29	2	-	0	0	0	00	0	0	0	0	
8	71	_	0	0	0	00	0	0	0	0	
19	72	_	0	0	0	00	0	0	0	0	
23	73	-	0	0	0	00	0	0	0	2	
8 8	74	_	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2	75	-	0	0	0	00	0	0	٥	00	2 ×
39	76	-	⊲	0	۷	0	0	Δ	×	0	< <
98	78	-	Ø	0	٥	0	0	0	Q		1 >
67	79	_	⊲	0	۷	0	0	0	×		<
89	81	実施例2	V	0	۷	0	0	0	×		, ,
8	28	_	0	0	0	00	0	0	0	0	
2	88	-	0	0	0	00	0	0	0	0	
2	2	-	0	0	0	00	0	0	0	0	
12	28	-	0	0	0	00	0	0	0	0	
73	8	-	0	0	0	00	0	0	0	0	
74	16	-	0	0	0	0	0	0	0) (
75	8	-	0	0	0	8	0	0	0	0	
28	8	-	0	0	0	00	0	0	0	0 (0 <
11	101	支施例1	0	0	ℴ	0	0	0	Δ	0	0 <
78	102	-	0	0	٥	0	0	0	٥	0	0 <
62	103	-	4	0	۷	00	0	0	٥	0	3)
8	ğ	_	◁	0	×	0	0	0	×	0	, C
180	55	_	0	0	0	8	0	0	0		> <
83	901	-	∇	0	4	0	0	0	٥		3 <
88	107	-	۷	0	◁	0	0	0	٥		1 ×
æ	108	-	٥	0	٥	0	0	0	×	2	

とった、ノンハン	(2/2)										
洪湖伊	和無	477	五	拉斯伯							
	ż	製造物	<	В	ပ	D	3	F-1 (一ヶ月後)	F-1 (三ヶ月後)	F-2 (一ヶ月後)	F-2 (三ヶ月後)
æ	109	实施例1	◁	0	٥	0	0	0	Δ	0	٥
£	110	-	0	0	0	00	0	0	0	0	0
87	111	-	0	0	0	00	0	0	0	0	0
æ	112	-	0	0	0	00	0	0	0	0	0
æ	113	_	0	0	0	000	0	0	0	0	0
8	114	-	0	0	0	8	00	0	0	0	0
91	115	_	0	0	0	00	00	0	0	0	0
92	116	_	0	0	0	00	00	0	0	0	0
83	133	_	0	0	0	00	0	0	0	0	0
ತ	134	-	0	0	0	00	00	0	0	0	0
96	135	_	0	0	0	00	00	0	0	0	0
88	121		0	0	0	00	0	0	0	0	0
93	122	_	0	0	0	00	00	0	0	0	0
88	123	-	0	0	0	00	00	0	0	0	0
8	117	-	0	0	0	00	0	0	0	0	0
901	118	_	0	0	0	00	00	0	0	0	0
101	119	_	0	0	0	00	00	0	0	0	0
102	124		0	0	0	00	0	0	0	0	0
103	125	_	0	0	0	00	00	0	0	0	0
<u>8</u>	128	-	0	0	0	00	0	0	0	0	0
505	129	-	0	0	0	00	00	0	0	0	0
<u>8</u>	180	-	0	0	0	00	00	0	0	0	0
101	131	-	0	0	0	00	00	0	0	0	0
108 801	132	•	0	0	0	00	00	0	0	0	0
109	120	•	0	0	0	00	0	0	0	0	0
110	128	_	0	0	0	00	00	0	0	0	0
Ħ	121	•	0	0	0	00	0	0	0	0	0
112	138	-	C	0	ಶ	0	0	0	V	0	Δ

25mm 6 素 1/2 株野福 1/3 株野福 1/3 2 2 2 2 2 2 2 2 2	第3表	3											
1	実施例	40) 献	477	を超	平価								1
142 実施例2 ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○		ġ	製造符	4	В	၁	D	ப		(一ヶ月後)	7	F-2 (一ヶ月後)	ドーン (ニケ州後)
145 実施列 ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○	113	142	実施例2	0	0	۷	0	0	0		Δ	0	٥
144 1	114	143	実施例1	0	0	0	0	0	0		Δ	0	٥
146 1	116	144	_	0	0	0	0	0	0		٥	0	٥
148 1	116	146	-	0	0	0	0	0	0		٥	0	
149	117	148	-	0	0	⊲	0	0	0		۷	0	٥
151	118	149	-	0	0	0	0	0	0		0	0	0
152	=	12	-		0	4	0	0	0		×	0	×
164 1	22	152	-		0	0	0	0	0		δ	0	Δ
165 1	121	135	-	0	0	0	0	0	0		Δ	0	٥
167 1	122	155	-	⊲	0	0	0	0	0		٥	0	٥
158	123	167	-	0	0	0	00	0	0		0	0	V
159	124	88	実施例2	Ø	0	0	0	0	0		Δ	0	∇
160 1	125	159	-	Ø	0	0	0	0	0		٥	0	۵
162 1	128	5	-	□	0	Ø	0	0	0		V	0	×
163 1 A B C B C A 166 1 A B C B C A 166 1 A B A B C A 167 1 A B A B C A 168 1 A B A B B C A 171 XXIII A B A B C A A 173 1 A B A B C A 174 1 A B A B C A 174 1 A B A B C A 175 1 A B A B C A 177 1 A B A B B C 1 B A B B	127	162	-	⊲	0	0	0	0	0		٥	0	٥
166 1 A B C B C A 167 1 A B A B A <th>8</th> <th>163</th> <th>_</th> <th> d</th> <th>0</th> <th>0</th> <th>0</th> <th>0</th> <th>0</th> <th></th> <th>۷</th> <th>0</th> <th>D</th>	8	163	_	d	0	0	0	0	0		۷	0	D
166 1	83	199	_	Ø	0	0	0	0	0		٧	0	٥
167 1 A Ø A Ø A A 168 1 A Ø A Ø A A 171 実施所 A Ø A Ø A A 172 f A Ø A Ø A A 173 f A Ø A Ø O A 174 f A Ø A Ø O A 176 f A Ø A Ø O A 177 f A Ø A Ø O A 177 f A Ø A Ø O A 178 f A Ø A Ø O A 178 f A Ø A Ø O A	130	99	_	⊲	0	Ø	0	0	0		×	0	×
168 1	131	167	-	4	0	٥	0	0	0		×	0	×
171 実施所1 A (0) A (0) A (0) A 172 f A (0) A (0) A A 173 f A (0) A (0) A A 174 f A (0) A (0) A A 176 f A (0) A (0) A A 177 f A (0) A (0) A A 178 f A (0) A (0) A A	132	168		V	0	◁	0	0	0		٥	0	4
172 1	133	171	契施例1	⊲	0	⊲	0	0	0		۷	0	٥
173 1	2	172	-	٥	0	⊲	0	0	0		۷	0	×
174 1	136	173	_	⊲	0	⊲	0	0	0		٥	0	×
176 1	136	174	-	Ø	0	⊲	0	0	0		٥	0	×
176 1	137	176	-	4	0	×	0	0	0		×	0	×
177 1 0 0 A 0 0 0 178 1 A 0 A 0 0 O	138	176	-	Ø	0	×	0	0	0		×	0	×
178 1	139	177	_	0	0	◁	0	0	0		٥	0	٥
	146	178	_	٥	0	۷	0	0	0		Δ	0	۵

200 20	第3数(27 8)									
製造性 A B C D E F-1 (-7月後) F-1 (三7月後) F-2 (-7月後) 1-2 対域内1 O © O © © O O O O O O O O O O O O O O	東施例	色素 No.	173	金	色					1	
180 製糖的 〇			製造法	Н	\vdash		\vdash			2	7
181 1 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0	141	180	東施例1	\neg	-		-	0	٥	0	
183	142	181	-					0	D	0	
184	143	183	東施例2					0	◁	0	0
188 1 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0	4	184		-	-			0	0	0	0
188 1 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0	146	187	-	╁╌	-	T	_	0	0	0	0
189 190 191 191 190 191 191 192 193 193 193 194 193 194 193 194 193 194 195 195 195 195 195 195 195 195	146	188	_	\vdash	Η-		\vdash	0	0	0	٥
190 1 0 0 0 0 0 0 0 0	147	189	_	├-	\vdash	П	_	0	0	0	0
193	84	8		╁	╁		$\overline{}$	0	0	0	0
192	149	161	-	\vdash	+	T	1-	0	0	0	0
193	2	192	-	+	\vdash	Т	1	0	0	0	0
次 (13) 「 × 〇 × 〇 ∞ × × × × × × × × × × × × × × ×	3 3	193	-	+	+-	Т	1	0	۷	0	٥
次 (14) 対域例 1 × O × O × × × × × × × × × × × × × × ×	101	$\overline{}$	-	╈	+-	1	1	×	×	×	×
C. I. Solvent 1	LAXPY I	_	100年	+-	+	╁	C	×	×	×	×
Yellow 16	HENTH 3			十	╁╌	十	×	×	×	×	×
		_									
					-						
					\vdash						
					+	-	-				
					+	-					
					-						
					+	-					
					+	+	1				
				1	1	-					
					+	+					
					\dagger	-					
						-					
			-		\dagger	-	-				

産業上の利用可能性

本発明で用いるインクジェット記録用色素は、特に耐水性に優れており、さらに耐光性、樹脂との相溶性に優れている。この色素を用いて作り、さらに耐光性、樹脂との相溶性に優れている。この色素を用いて作り、製した本発明のインクジェット記録用インクは、耐光性、保存安定性に優れた性能を示す。本発明のインクは、特にインクジェット記録方式に用いた場合、高品位で滲みのない画像形成が可能となり、得られた記録画像も耐水性に優れた特性を有するものである。

10

68

請 求 の 範 囲

1. 水に不溶の色素、水および樹脂を少なくとも主成分とし、エマルジョンを形成しているインクジェット記録用水系インクにおいて、一般式(1)

[式中、 $R_1 \sim R_3$ はそれぞれ独立に、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、 $-CONR_4R_5$ 、または $-COOR_6$ ($R_4 \sim R_6$ はそれぞれ独立に、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、または置換されていてもよいアリール基を表す)を表す。但し、 $R_1 \sim R_3$ の全てが同時に水素原子になることはない。〕で表されるキノフタロン化合物および一般式(2)

 $\{$ 式中、 $R_7\sim R_{11}$ はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換されていてもよいアルキル基、アラルキル基、置換されていてもよいアルコキシ基、置換されていてもよいアリール基、置換されていてもよいアリールオキシ基、水酸基、 $-NR_{14}R_{15}$ (ただし、 R_{14} 、 R_{15} はそれぞれ独立に、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、またはアラルキル基を表す)、 $-COX_1$ [ただし、 X_1 は、置換されていてもよいアルコキシ基、置換されていてもよいアリールオキシ基、 $-NR_1$ 6 R_{17} (ただし、 R_{16} 、 R_{17} はそれぞれ独立に、水素原子、置換され

10

ていてもよいアルキル基、アラルキル基、または置換されていてもよいアリール基を表す)を表す〕、 $-COO(CH_2)_n-COX_2$ 、 $-OCOX_3$ 、または $-NHCOX_4$ (ただし、 $X_2\sim X_4$ は置換されていてもよいアルキル基、アラルキル基、置換されていてもよいアリール基、置換されていてもよいアルコキシ基、または置換されていてもよいアリールオキシ基を表し、n は $1\sim 3$ の整数を表す)を表し、 R_{12} は置換されていてもよいアルキル基を表し、 R_{13} は置換されてもよいアルキル基、アラルキル基、または置換されていてもよいアリール基を表す。)で表されるピリドンアゾ化合物からなる群から選ばれる少なくとも一種の黄色系色素を含有することを特徴とするインクジェット記録用水系インク。

2. 黄色系色素が、一般式(1)

$$R_1$$
 R_2
 R_3
 R_3
 R_3

[式中、 $R_1 \sim R_3$ はそれぞれ独立に、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、 $-CONR_4R_5$ 、又は、 $-COOR_6$ ($R_4 \sim R_6$ はそれぞれ独立に、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、又は、置換されていてもよいアリール基を表す)を表す。但し、 $R_1 \sim R_3$ の総てが同時に水素原子になることはない。〕で表されるキノフタロン化合物である請求の範囲第1項記載のインクジェット記録用水系インク。

3. 請求の範囲第2項記載の一般式(1)において、 R_2 、 R_3 が一 20 $CONR_4R_5$ 、または $-COOR_6$ (R_4 \sim R_6 はそれぞれ独立に、水 素原子、置換されていてもよいアルキル基、または置換されていてもよ いアリール基を表す)で表されるものであることを特徴とする請求の範

20

囲第2項記載のインクジェット記録用水系インク。

4. 請求の範囲第2項記載の一般式(1)において、 R_1 が水素原子または総炭素数5以下の置換されていてもよいアルキル基、 R_2 と R_3 のいずれか一方が水素原子、他方が一CON R_4 R $_5$ 、または一COOR $_6$ (R_4 ~ R_6 はそれぞれ独立に、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、または置換されていてもよいアリール基を表す)で表されるものであることを特徴とする請求の範囲第2項記載のインクジェット記録用水系インク。

5. 請求の範囲第2項記載の一般式(1)において、 R_1 が水素原子 10 または総炭素数5以下の置換されていてもよいアルキル基、 R_2 が水素原子、 R_3 が一 $CONR_4$ R $_5$ (R_4 、 R_5 はそれぞれ独立に、総炭素数6以上の置換されていてもよいアルキル基、または置換されていてもよいアリール基を表す)で表されるものであることを特徴とする請求の範囲第2項記載のインクジェット記録用水系インク。

15 6. 黄色系色素が、一般式(2)

 $\{$ 式中、 $R_7\sim R_{11}$ はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換されていてもよいアルキル基、アラルキル基、置換されていてもよいアルコキシ基、置換されていてもよいアリールオキシ基、水酸基、 $-NR_{14}R_{15}$ (ただし、 R_{14} 、 R_{15} はそれぞれ独立に、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、またはアラルキル基を表す)、 $-COX_1$ [ただし、 X_1 は、置換されていてもよいアルコキシ基、置換されていてもよいアリールオキシ基、 $-NR_1$

 $_6R_{17}$ (ただし、 $_{R_{16}}$ 、 $_{R_{17}}$ はそれぞれ独立に、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、アラルキル基、または置換されていてもよいアリール基を表す)を表す〕、 $_{R_{17}}$ (ただし、 $_{R_{20}}$ $_{R_{10}}$ $_{R_$

- 7. 請求の範囲第6項記載の一般式(2)において、 $R_7 \sim R_9$ のいずれか一つが $-COX_1$ であり、 R_{13} が置換されていてもよいアルキル基である請求の範囲第6項記載のインクジェット記録用水系インク。
- 15 8. 請求の範囲第6項記載の一般式(2)において、R₁₃の置換されていてもよいアルキル基が、総炭素数8以上の直鎖アルキル基、分岐アルキル基、または総炭素数8以上の一(CH₂)_nCOR₁₈ {ただし、R₁₈は置換されていてもよいアルコキシ基、置換されていてもよいアリールオキシ基、または-NR₁₉R₂₀ (ただし、R₁₉、R₂₀はそれ20 ぞれ独立に、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、アラルキル基、置換されていてもよいアリール基を表す)を表し、nは1または2を表す}である請求の範囲第7項記載のインクジェット記録用水系インク。
 - 9. 一般式(1)

WO 01/09256

5

10

[式中、 R_1 は総炭素数 2 以上の直鎖、分岐又は環状のアルキル基を表し、 R_2 は水素原子を表し、 R_3 は一 $CONR_4R_5$ (R_4 、 R_5 はそれぞれ独立に、総炭素数 6 以上の直鎖、分岐又は環状のアルキル基を表す)を表す。〕で表されるキノフタロン化合物。

10. 請求の範囲第9項記載の一般式(1)において、 R_1 がイソプロピル基、 R_2 が水素原子、 R_3 が一 $CONR_4$ R_5 (R_4 、 R_5 はそれぞれ独立に、炭素数8以上の直鎖または分岐のアルキル基を表す)で表される請求の範囲第9項記載のキノフタロン化合物。

10 11. 一般式(2)

5

$$R_{9} \xrightarrow{R_{10}} R_{11} \xrightarrow{R_{12}} CN$$

$$R_{10} \xrightarrow{R_{11}} HO \xrightarrow{R_{13}} CN$$

$$(2)$$

 $\{$ 式中、 $R_7 \sim R_{11}$ はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換されていてもよいアルキル基、アラルキル基、置換されていてもよいアルコキシ基、置換されていてもよいアリール基、置換されていてもよいアリールオキシ基、水酸基、 $-NR_{14}R_{15}$ (ただし、 R_{14} 、 R_{15} は それぞれ独立に、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、またはアラルキル基を表す)、 $-COX_1$ [ただし、 X_1 は、置換されていてもよいアルコキシ基、置換されていてもよいアリールオキシ基、 $-NR_16R_{17}$ (ただし、 R_{16} 、 R_{17} はそれぞれ独立に、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、アラルキル基、または置換されていてもよい

5

アリール基を表す)を表す〕、 $-COO(CH_2)_n-COX_2$ 、 $-OCOX_3$ 、或いは、 $-NHCOX_4$ (ただし、 X_2 、 X_3 、 X_4 は置換されていてもよいアルキル基、アラルキル基、置換されていてもよいアリール基、置換されていてもよいアルコキシ基、または置換されていてもよいアリールオキシ基を表し、n は $1\sim3$ の整数を表す)を表し、 R_{12} は置換されていてもよいアルキル基を表し、 R_{13} は置換されてもよいアルキル基、または置換されていてもよいアルキル基を表し、 R_{13} は置換されてもよいアルキル基を表し、 R_{13} は置換されてもよいアリール基を表す。)で表されるピリドンアゾ化合物。

12. 請求の範囲第11項記載の一般式(2)において、 $R_7 \sim R_{11}$ 10 のうちのいずれか一つが $-COX_1$ であり、 R_{13} が置換されてもよいア ルキル基である請求の範囲第11項記載のピリドンアゾ化合物。

13. 請求の範囲第11項記載の一般式(2)において、 $R_7 \sim R_{11}$ のうちの少なくとも一つが、 $-CONR_{16}R_{17}$ である請求の範囲第12項記載のピリドンアゾ化合物。

「式中、 $R_1 \sim R_3$ はそれぞれ独立に、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、 $-CONR_4R_5$ 、または $-COOR_6$ ($R_4 \sim R_6$ はそれぞれ独立に、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、または置換されていてもよいアリール基を表す)を表す。但し、 $R_1 \sim R_3$ の総 てが同時に水素原子になることはない。〕で表されるキノフタロン化合物および一般式(2)

5

10

15

 ${式中、R₇ \sim R₁₁はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換$ されていてもよいアルキル基、アラルキル基、置換されていてもよいア ルコキシ基、置換されていてもよいアリール基、置換されていてもよい アリールオキシ基、水酸基、 $-NR_{14}R_{15}$ (ただし、 R_{14} 、 R_{15} は それぞれ独立に、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、または アラルキル基を表す)、-СОХ, [ただし、Х,は、置換されていても よいアルコキシ基、置換されていてもよいアリールオキシ基、-NR, 。R₁₇(ただし、R₁₆、R₁₇はそれぞれ独立に、水素原子、置換され ていてもよいアルキル基、アラルキル基、または置換されていてもよい アリール基を表す)、-COO(CH₂)_n-COX₂、-OC OX_3 、または $-NHCOX_4$ (ただし、 $X_2\sim X_4$ は置換されていても よいアルキル基、アラルキル基、置換されていてもよいアリール基、置 換されていてもよいアルコキシ基、または置換されていてもよいアリー ルオキシ基を表し、nは1~3の整数を表す)を表し、R,2は置換さ れていてもよいアルキル基を表し、R₁₃は置換されてもよいアルキル 基、アラルキル基、または置換されていてもよいアリール基を表す。} で表されるピリドンアゾ化合物からなる群から選ばれる少なくとも一種 の黄色系色素で着色された樹脂微粒子。

15. 請求の範囲第14項記載の着色された樹脂微粒子を水媒体中に 20 分散してなる分散体。

International application No.

PCT/JP00/04973

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁷ C09D11/00, C09B25/00, C09B29/42			
According to	According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
	SEARCHED		
Minimum do Int.	cumentation searched (classification system followed b C1 C09D11/00-11/20, C09B25/00	y classification symbols) , C09B29/42	
Documentati	on searched other than minimum documentation to the	extent that such documents are included	in the fields searched
	ata base consulted during the international search (name TN), REGISTRY (STN)	e of data base and, where practicable, seal	rch terms used)
C. DOCUI	MENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where app	propriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Х	JP, 11-131000, A (Mitsui Chemic	als, Ltd.),	1~5,9,10,14,15
	18 May, 1999 (18.05.99), Claims; example 1; Par. Nos.[0017]~[0019] (Family: none)		
х	EP, 61667, A1 (BASF AG), 06 October, 1982 (06.10.82),		
	example & DE, 3111648, A1 & US, 4514226, A & JP, 57-16733, A		
х	<pre>JP, 8-34933, A (Sumitomo Chemical Company, Limited), 06 February, 1996 (06.02.96), Compound No.8, (Family: none)</pre> 11~13		11~13
х	JP, 6-59510, A (Mitsui Toatsu Chemicals Inc.), 11~13 04 March, 1994 (04.03.94), example 6 (Family: none)		11~13
A	EP, 749120, A1 (Mitsui Toatsu Chemicals Inc.), 9,10 18 December, 1996 (18.12.96), example		9,10
Furthe	r documents are listed in the continuation of Box C.	See patent family annex.	
* Special categories of cited documents: document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention adocument of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document of particular relevance; the claimed invention considered to involve an inventive step when the document of particular relevance; the claimed invention considered to involve an inventive step when the document of particular relevance; the claimed invention considered to involve an inventive step when the document of particular relevance; the claimed invention considered to involve an inventive step when the document of particular relevance; the claimed invention considered to involve an inventive step when the document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document of particular relevance; the claimed invention of the same particular relevance; the claimed invention of the same particular relevance; t		he application but cited to lerlying the invention claimed invention cannot be tred to involve an inventive claimed invention cannot be putent invention cannot be putent the document is a documents, such in skilled in the art family	
	actual completion of the international search October, 2000 (16.10.00)	Date of mailing of the international sea 31 October, 2000 (3	
	nailing address of the ISA/ anese Patent Office	Authorized officer	
Facsimile N	fo.	Telephone No.	

International application No.

PCT/JP00/04973

tegory*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	& US, 5672462, A & JP, 9-58130, A	
A	EP, 527049, Al (Mitsui Toatsu Chemicals Inc.), 10 February, 1993 (10.02.93), example	9,10
	& US, 5296445, A & US, 5359075, A & US, 5387686, A & JP, 5-39269, A	
Α	DE, 2210168, A1 (Badische Anilin & Soda-Fabrik AG), 06 September, 1973 (06.09.73), example 129	9,10
	& FR, 2174888, A1 & GB, 1413754, A1 & JP, 48-102130, A	

International application No.

PCT/JP00/04973

Box		bservations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)
This	inter	national search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:
		i de la companya de
1.		Claims Nos.: because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2.		Claims Nos.: because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3.		Claims Nos.: because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).
Bo	x JI	Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)
		emational Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:
		ee extra sheet
1.	\boxtimes	As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2.		As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3.		As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
1		
1		
1		
4.		No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international
Ι ¨		search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:
Re	emarl	The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
1		No protest accompanied the payment of additional search fees.

International application No.

PCT/JP00/04973

Continuation if Box. No.II. of continuation of first sheet (1)

A matter common to claims 1 to 8 is considered to be "a water-based ink-jet recording ink which comprises as major components a water-insoluble dye, water, and a resin and is in the form of an emulsion and which contains a yellow dye." These claims pertain to the ink wherein the yellow dye is selected from quinophthalone compounds represented by the general formula (1) and pyridone azo compounds represented by the general formula (2);

claims 9 and 10 pertain to a compound having the same skeleton as the quinophthalone compounds;

claims 11 to 13 pertain to the pyridone azo compounds; and

claims 14 and 15 pertain to resin particles colored with any of the quinophthalone compounds and pyridone azo compounds and to a dispersion of the resin particles.

As a result of the international search, the common matter was found to be disclosed in document JP, 10-251577, A (Cannon, Inc.), 22 Sept. 1998 (22.09.98) and document JP, 9-176533, A (Seiko Epson Corp.), 8 Jul. 1997 (08.07.97). This matter is hence not novel and is not considered to be a special technical feature in Rule 13.2 of the Regulations under the PCT.

There is no characteristic chemical structure common between the quinophthalone compounds and the pyridone azo compounds. Any other common matter is not considered to be regarded as the special technical feature.

In view of the above, the number of inventions is 2; one invention pertains to the quinophthalone compounds and uses thereof, and the other invention pertains to the pyridone azo compounds and uses thereof. There is no special technical feature common to all the claims. Therefore, the claims 1 to 15 are not considered to be a group of inventions so linked as to form a single general inventive concept.

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類 (IPC))

Int. Cl' C09D11/00, C09B25/00, C09B29/42

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. Cl⁷ C09D11/00-11/20, C09B25/00, C09B29/42

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA (STN), REGISTRY (STN)

C. 関連する	5と認められる文献	
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 11-131000, A (三井化学株式会社), 18.5 月.1999 (18.05.99), 特許請求の範囲, 実施例1, 段落番号 (0017) ~ (0019), (ファミリーなし)	1~5, 9, 10, 14, 15
X	EP, 61667, A1 (バスフ・アクチエンゲゼルシャフト), 6. 10月. 1982 (06. 10. 82), 実施例&DE, 31 11648, A1&US, 4514226, A&JP, 57-16 7353, A	11~13

区欄の続きにも文献が列挙されている。

□ パテントファミリーに関する別紙を参照。

- * 引用文献のカテゴリー
- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す もの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日 以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行 日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する 文献(理由を付す)
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

- の日の後に公表された文献
- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって 出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論 の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明 の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以 上の文献との、当業者にとって自明である組合せに よって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 16.10.00	国際調査報告の発送日 31.10.00
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP)	特許庁審査官(権限のある職員) 4V 9356 井上 千弥子 印
郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き).	関連すると認められる文献	
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP,8-34933,A(住友化学工業株式会社),6.2月. 1996(06.02.96),化合物No.8,(ファミリーなし)	11~13
X	JP, 6-59510, A (三井東圧化学株式会社), 4.3月. 1994 (04.03.94), 実施例6 (ファミリーなし)	11~13
A	EP, 749120, A1 (三井東圧化学株式会社), 18.12月.1996 (18.12.96), 実施例&US, 5672462, A&JP, 9-58130, A	9, 10
A	EP, 527049, A1 (三井東圧化学株式会社), 10.2月.1993 (10.02.93), 実施例&US, 5296445, A&US, 5359075, A&US, 5387686, A&JP, 5-39269, A	9, 10
A	DE, 2210168, A1 (バーディッシェ・アニリン・ウント・ソーダ・ファブリク・アクチエンゲゼルシャフト), 6. 9月. 1973 (06. 09. 73), 実施例129&FR, 2174888, A1&GB, 1413754, A1&JP, 48-102130, A	9, 10



国際出願番号 PCT/JP00/04973

第1欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)
法第8条第3項(PCT17条(2)(a))の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。
1. [請求の範囲 は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。 つまり、
2. 計求の範囲 は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3.
第Ⅱ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)
次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。
別紙参照
1. X 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求 の範囲について作成した。
2. 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3.
4. 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。
追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

(第 I I 欄別紙)

請求の範囲1~8は「水に不溶の色素、水および樹脂を少なくとも主成分とし、エマルジョンを形成しているインクジェット記録用水系インクにおいて、黄色系色素を含有するインクジェット記録用水系インク」を共通の事項とし、上記黄色系色素が、一般式(1)で表されるキノフタロン化合物または一般式(2)で表されるピリドンアゾ化合物から選択されるインクの発明であり、

請求の範囲9,10は、上記キノフタロン化合物と基本骨格を同じくする化合物の発明であり、

請求の範囲11~13は、上記ピリドンアゾ化合物の発明であり、

請求の範囲14,15は、上記キノフタロン化合物またはピリドンアゾ化合物で着色された樹脂粒子、それを分散した分散体の発明であると認められる。

調査の結果、上記共通の事項は、文献 J P, 10-251577, A (キャノン株式会社), 22.9月.1998 (22.09.98), 文献 J P, 9-176533, A (セイコーエプソン株式会社), 8.7月.1997 (08.07.97) に開示されているから、新規なものではなく、PCT規則 13.2 における特別な技術的特徴であると認めることができない。

そして、上記キノフタロン化合物とピリドンアゾ化合物の間には、共通する特徴的な化学構造が存在するものではなく、他に上記特別な技術的特徴となりうる共通の事項が存在するとも認められない。

そうしてみると、本件の発明の数は、上記キノフタロン化合物及びその用途に関する発明と、上記ピリドンアゾ化合物及びその用途に関する発明の2つであって、請求の範囲全てに共通する特別な技術的特徴は認められないから、請求の範囲1~15が、単一の一般的発明概念を形成するように連関している一群の発明であると認めることができない。





(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関 国際事務局



(43) 国際公開日 2001 年2 月8 日 (08.02.2001)

PCT

(10) 国際公開番号 WO 01/09256 A1

(51) 国際特許分類7: C09D 11/00, C09B 25/00, 29/42

(21) 国際出願番号:

PCT/JP00/04973

(22) 国際出願日:

2000年7月26日 (26.07.2000)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ:

特願平11/215070 特願平11/223982 特願平11/235288

特願平11/255772

 1999年7月29日(29.07.1999)
 JP

 1999年8月6日(06.08.1999)
 JP

 1999年8月23日(23.08.1999)
 JP

 1999年9月9日(09.09.1999)
 JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三井化 学株式会社 (MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒 100-6070 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 松崎賴明 (MAT-SUZAKI, Yoriaki) [JP/JP]; 〒299-0125 千葉県市原市 有秋台西2-5-C16-104 Chiba (JP). 大熊 正 (OKUMA, Tadashi) [JP/JP]; 〒299-0125 千葉県市原市有秋台西2-5-C16-103 Chiba (JP). 大井 龍 (OI, Ryu) [JP/JP]; 〒247-0008 神奈川県横浜市栄区本郷台3-33-6 Kanagawa (JP). 高後 修 (KOHGO, Osamu) [JP/JP]; 〒244-0842 神奈川県横浜市栄区飯島町2882-1-21 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 最上正太郎(MOGAMI, Shotaro); 〒107-0052 東京都港区赤坂一丁目8番1号 永谷シティプラザ201 号 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (DE, FR, GB).

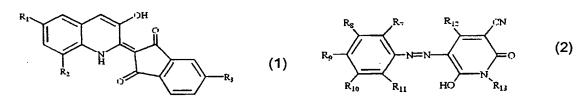
添付公開書類:

— 国際調査報告書

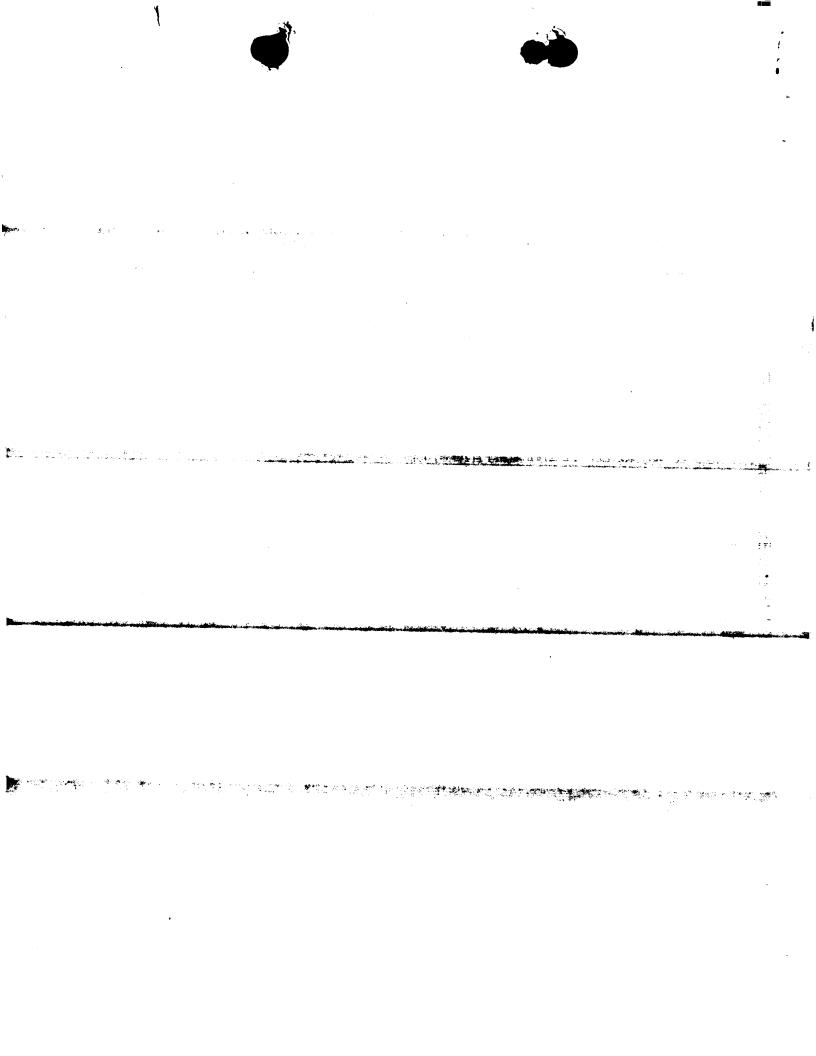
2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: YELLOW COMPOUND AND WATER-BASED INK-JET RECORDING INK CONTAINING THE COMPOUND

(54) 発明の名称: イエロー系化合物、および該化合物を用いたインクジェット記録用水系インク



(57) Abstract: A water-based ink-jet recording ink which comprises as major components a water-insoluble dye, water, and a resin and is in the form of an emulsion, characterized by containing at least one yellow dye selected from the group consisting of quinophthalone compounds represented by general formula (1) and pyridone azo compounds represented by general formula (2). It is excellent in light resistance and storage stability. Especially when used as an ink-jet recording ink, the water-based ink can form a high-quality image free from blurring. The image recorded has excellent water resistance.



PATENT COOPERATION TREATY

	From t	he	INTERNATIONAL BI	JREAU
PCT				·
NOTIFICATION OF THE RECORDING OF A CHANGE (PCT Rule 92bis.1 and Administrative Instructions, Section 422) Date of mailing (day/month/year) 09 April 2001 (09.04.01)		MOGAMI, Shotaro Nagatani City Plaza 201 8-1, Akasaka 1-chome Minato-ku, Tokyo 107-0052 JAPON		
Applicant's or agent's file reference F-1870		IMPORTANT NOTIFICATION		
International application No. PCT/JP00/04973	1		filing date (day/month/ye y 2000 (26.07.00)	ear)
The following indications appeared on record concerning: X the applicant X the inventor	the age	nt	the commo	on representative
Name and Address KOHGO, Osamu 2882-1-21, lijima-cho, Sakae-ku Yokohama-shi, Kanagawa 244-0842 Japan		T	tate of Nationality JP elephone No.	State of Residence JP
		L	acsimile No.	
2. The International Bureau hereby notifies the applicant that	the following	cha	ange has been recorded o	oncerning:
the person the name X the ad	dress		the nationality	the residence
Name and Address KOHGO, Osamu c/o Mitsui Chemicals, Inc. 580-32, Nagaura Sodegaura-shi, Chiba 299-0265 Japan		Т.	tate of Nationality JP elephone No.	State of Residence JP
oopu			ecsimile No.	
3. Further observations, if necessary:	-			
4. A copy of this notification has been sent to:				
X the receiving Office	ſ	X	the designated Offices of	concerned
the International Searching Authority		Ī	the elected Offices cond	erned
the International Preliminary Examining Authority	[other:	
The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized	offi	cer Masashi HON	DA
Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Telephone	Telephone No.: (41-22) 338.83.38		

PATENT COOPERATION TREATY

··	From t	he INTERNATIONAL B	UREAU	
PCT	To:	· · ·		
NOTIFICATION OF THE RECORDING OF A CHANGE (PCT Rule 92bis.1 and Administrative Instructions, Section 422) Date of mailing (day/month/year) 09 April 2001 (09.04.01)		MOGAMI, Shotaro Nagatani City Plaza 201 8-1, Akasaka 1-chome Minato-ku, Tokyo 107-0052 JAPON		
Applicant's or agent's file reference	<u> </u>			
F-1870		IMPORTANT NOT	IFICATION	
International application No. PCT/JP00/04973	1	nal filing date (day/month/y luly 2000 (26.07.00)	ear)	
The following indications appeared on record concerning:				
X the applicant X the inventor	the age	nt the commo	on representative	
Name and Address		State of Nationality JP	State of Residence JP	
OI, Ryu 3-33-6, Hongodai, Sakae-ku Yokohama-shi, Kanagawa 247-0008 Japan		Telephone No.] Jr	
		Facsimile No.		
		Teleprinter No.		
2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the person the name X the ad	Ī	change has been recorded the nationality	concerning: the residence	
Name and Address		State of Nationality	State of Residence	
Ol, Ryu c/o Mitsui Chemicals, Inc.		JP Telephone No.	JP	
580-32, Nagaura Sodegaura-shi, Chiba 299-0265	•	·.		
Japan		Facsimile No.		
		Teleprinter No.		
3. Further observations, if necessary:				
,				
4. A copy of this notification has been sent to:				
X the receiving Office	[X the designated Offices	concerned	
the International Searching Authority	[the elected Offices con-	cerned	
the International Preliminary Examining Authority		other:		
The International Bureau of WIPO	Authorized	officer		
34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland		Masashi HON	NDA	
Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Telephone	Telephone No.: (41-22) 338.83.38		

Copy for the designated Office (DO/US) PATENT COOPERATION TREATY

,	From the INTERNATIONAL BUREAU
PCT	То:
NOTIFICATION OF THE RECORDING OF A CHANGE (PCT Rule 92bis.1 and Administrative Instructions, Section 422) Date of mailing (day/month/year)	MOGAMI, Shotaro Nagatani City Plaza 201 8-1, Akasaka 1-chome Minato-ku, Tokyo 107-0052 JAPON
09 April 2001 (09.04.01)	
Applicant's or agent's file reference F-1870	IMPORTANT NOTIFICATION
International application No. PCT/JP00/04973	International filing date (day/month/year)
The following indications appeared on record concerning: X the applicant X the inventor	the agent the common representative
Name and Address MATSUZAKI, Yoriaki 2-5-C16-104, Yusyudainishi Ichihara-shi, Chiba 299-0125 Japan	State of Nationality JP Telephone No.
	Facsimile No.
	Teleprinter No.
2. The International Bureau hereby notifies the applicant that to the person the name X the add	dress the nationality the residence
Name and Address MATSUZAKI, Yoriaki c/o Mitsui Chemicals, Inc. 580-32, Nagaura Sodegaura-shi, Chiba 299-0265	State of Nationality JP Telephone No.
Japan	Facsimile No.
	Teleprinter No.
3. Further observations, if necessary:	
4. A copy of this notification has been sent to:	
X the receiving Office	X the designated Offices concerned
the International Searching Authority the International Preliminary Examining Authority	the elected Offices concerned other:
The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer Masashi HONDA
Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Telephone No.: (41-22) 338.83.38

PATENT COOPERATION TREATY

	From the INTERNATIONAL BUREAU
PCT	То:
NOTIFICATION OF THE RECORDING OF A CHANGE (PCT Rule 92bis.1 and Administrative Instructions, Section 422) Date of mailing (day/month/year) 09 April 2001 (09.04.01)	MOGAMI, Shotaro Nagatani City Plaza 201 8-1, Akasaka 1-chome Minato-ku, Tokyo 107-0052 JAPON
Applicant's or agent's file reference	IMPORTANT NOTIFICATION
F-1870	INFORTAGINGTICATION
International application No. PCT/JP00/04973	International filing date (day/month/year) 26 July 2000 (26.07.00)
The following indications appeared on record concerning: X the applicant X the inventor	the agent the common representative State of Nationality State of Residence
Name and Address OKUMA, Tadashi	JP JP
2-5-C16-103, Yusyudainishi Ichihara-shi, Chiba 299-0125 Japan	Telephone No.
	Facsimile No.
	Teleprinter No.
2. The International Bureau hereby notifies the applicant that to the person the name X the add	
Name and Address OKUMA, Tadashi c/o Mitsui Chemicals, Inc. 580-32, Nagaura Sodegaura-shi, Chiba 299-0265 Japan	State of Nationality JP Telephone No. Facsimile No. Teleprinter No.
3. Further observations, if necessary:	
4. A copy of this notification has been sent to:	
X the receiving Office	X the designated Offices concerned
the International Searching Authority	the elected Offices concerned
the International Preliminary Examining Authority	other:
The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer Masashi HONDA
Facsimile No : (41-22) 740 14 35	Telephone No.: (41-22) 338 83 38

45

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTIFICATION OF RECEIPT OF RECORD COPY

(PCT Rule 24.2(a))

10

MOGAMI, Shotaro Nagatani City Plaza 201 8-1, Akasaka 1-chome Minato-ku, Tokyo 107-0052 JAPON



Date of mailing (day/month/year) 06 September 2000 (06.09.00)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference F-1870	International application No. PCT/JP00/04973

The applicant is hereby notified that the International Bureau has received the record copy of the international application as detailed below.

Name(s) of the applicant(s) and State(s) for which they are applicants:

MITSUI CHEMICALS, INC. (for all designated States except US) MATSUZAKI, Yoriaki et al (for US)

MAISUZAKI, Yonaki et ai (

International filing date

26 July 2000 (26.07.00)

Priority date(s) claimed

29 July 1999 (29.07.99)

06 August 1999 (06.08.99)

23 August 1999 (23.08.99) 09 September 1999 (09.09.99)

Date of receipt of the record copy

by the International Bureau

18 August 2000 (18.08.00)

List of designated Offices

EP:DE,FR,GB

National : CN, KR, US

ATTENTION

The applicant should carefully check the data appearing in this Notification. In case of any discrepancy between these data and the indications in the international application, the applicant should immediately inform the International Bureau.

In addition, the applicant's attention is drawn to the information contained in the Annex, relating to:

X

time limits for entry into the national phase

X

confirmation of precautionary designations

X

requirements regarding priority documents

A copy of this Notification is being sent to the receiving Office and to the International Searching Authority.

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. (41-22) 740.14.35

Authorized officer:

Telephone No. (41-22) 338.83.38



40

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTIFICATION CONCERNING SUBMISSION OR TRANSMITTAL OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

To:

MOGAMI, Shotaro Nagatani City Plaza 201 8-1, Akasaka 1-chome Minato-ku, Tokyo 107-0052 JAPON



Date of mailing (day/month/year) 03 November 2000 (03.11.00)	
Applicant's or agent's file reference F-1870	IMPORTANT NOTIFICATION
International application No. PCT/JP00/04973	International filing date (day/month/year) 26 July 2000 (26.07.00)
International publication date (day/month/year)	Priority date (day/month/year)
Not yet published	29 July 1999 (29.07.99)
Applicant	
MITSUI CHEMICALS, INC. et al	

- 1. The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
- 2. This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
- 3. An asterisk(*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
- 4. The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	Priority application No.	Country or regional Office or PCT receiving Office	Date of receipt of priority document
29 July 1999 (29.07.99)	11/215070	JP	14 Sept 2000 (14.09.00)
06 Augu 1999 (06.08.99)	11/223982	JP	14 Sept 2000 (14.09.00)
23 Augu 1999 (23.08.99)	11/235288	JP	14 Sept 2000 (14.09.00)
09 Sept 1999 (09.09.99)	11/255772	JP	14 Sept 2000 (14.09.00)

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Authorized officer

Carlos Naranio



Facsimile No. (41-22) 740.14.35

Telephone No. (41-22) 338.83.38

PCT

NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES

(PCT Rule 47.1(c), first sentence)

MOGAMI, Shotaro

Nagatani City Plaza 201 8-1, Akasaka 1-chome

From the INTERNATIONAL BUREAU

Minato-ku, Tokyo 107-0052 **JAPON**



Date of mailing (day/month/year)

08 February 2001 (08.02.01)

Applicant's or agent's file reference

F-1870

IMPORTANT NOTICE

International application No. PCT/JP00/04973

International filing date (day/month/year) 26 July 2000 (26.07.00)

Priority date (day/month/year) 29 July 1999 (29.07.99)

Applicant

MITSUI CHEMICALS, INC. et al

1. Notice is hereby given that the International Bureau has communicated, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this Notice: KR,US

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present Notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time:

CN,EP

The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)).

3. Enclosed with this Notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on 08 February 2001 (08.02.01) under No. WO 01/09256

REMINDER REGARDING CHAPTER II (Article 31(2)(a) and Rule 54.2)

If the applicant wishes to postpone entry into the national phase until 30 months (or later in some Offices) from the priority date, a demand for international preliminary examination must be filed with the competent International Preliminary Examining Authority before the expiration of 19 months from the priority date.

It is the applicant's sole responsibility to monitor the 19-month time limit.

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination.

REMINDER REGARDING ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE (Article 22 or 39(1))

If the applicant wishes to proceed with the international application in the national phase, he must, within 20 months or 30 months, or later in some Offices, perform the acts referred to therein before each designated or elected Office.

For further important information on the time limits and acts to be performed for entering the national phase, see the Annex to Form PCT/IB/301 (Notification of Receipt of Record Copy) and Volume II of the PCT Applicant's Guide.

The International Bureau of WIPO 34. chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland

Authorized officer

J. Zahra

Facsimile No. (41-22) 740.14.35

Telephone No. (41-22) 338.83.38

US

発信人 日本国特許庁(受理官庁)

出願人代理人

最上 正太郎

殿

あて名

〒107-0052

東京都港区赤坂一丁目8番1号 永谷シテイプラザ201号

PCT/JP00/04973

RO105

P C T



国際出願番号及び国際出願日の通知書

(法施行規則第22条、第23条) [PCT規則20,5(c)]

	発送日(日. 月. 年)
	08.08.00
出願人又は代理人	
の書類記号 F-1870	重要な通知
国際出願番号	国際出願日(日.月.年) 優先日(日.月.年)
PCT/JP00/04973 .	26.07.00 29.07.99
出願人(氏名又は名称)	
三井化学株式会社	
•	•

1. この国際出願は、上記の国際出願番号及び国際出願日が付与されたことを通知する。

記録原本は、 08 日 08 月 00 年 に国際事務局に送付した。

- a. 国際出願番号は、特許協力条約を表示する「PCT」の文字、斜線、受理官庁を表示する 2文字コード(日本の場合JP)、西暦年の最後から2桁の数字、斜線、及び5桁の数字からなっています。
- b. 国際出願日は、「特許協力条約に基づく国際出願に関する法律」第4条第1項の要件を満 たした国際出願に付与されます。
- c. あて名等を変更したときは、速やかにあて名の変更届等を提出して下さい。
- d. 電子計算機による漢字処理のため、漢字の一部を当用漢字、又は、仮名に置き換えて表現してある場合もありますので御了承下さい。
- e. この通知に記載された出願人のあて名、氏名(名称)に誤りがあるときは申出により訂正 します。
 - f. 国際事務局は、受理官庁から記録原本を受領した場合には、出願人にその旨を速やかに通知(様式PCT/IB/301)する。記録原本を優先日から14箇月が満了しても受領していないときは、国際事務局は出願人にその旨を通知する。〔PCT規則22.1(c)〕

名称及びあて名

日 本 国 特 許 庁 (RO/JP)

郵便番号 100-8915 TEL 0 3 - 3 5 9 2 - 1 3 0 8

__日本国東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

権限のある職員

特許庁長官

様式PCT/RO/105 (1998年7月)

△特 許 協 力 条 約 ○

JI 4 I VAA	>4 >14 114 V
発信人 日本国特許庁(国際調査機関)	
出願人代理人	P C T
最上 正太郎	•
殿	
あて名	調査用写しの受理通知書
T 107-0052	
東京都港区赤坂一丁目8番1号 永谷シテイ プラザ201号	
	(法施行規則第39条)
PCT/JP00/04973 SA202	[PCT規則25.1]
	発送日(日. 月. 年)
	08. 08. 00
出願人又は代理人 の書類記号 F-1870	単要な通知
国際出願番号 国際出願日(日	3. 月. 年) 優先日(日. 月. 年)
PCT/JP00/04973 26 出願人(氏名又は名称)	. 07. 00 29. 07. 99
三井化学株式会社	•
	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
1. 国際調査機関と受理官庁が同一の機関でない場合	
国際出願の調査用写しを国際調査機関が下記の	日に受理したので通知する。
国際調査機関と受理官庁が同一の機関である場合	
国際調査機器と文在日月が同 の機器とのも物目	·
国際出願の調査用写しを下記の日に受理したの	で通知する。
08日0	8月00年(受理の日)
2. 調査用写しには、コンピューター読取りが 添付されている。	可能な形式によるヌクレオチド又はアミノ酸の配列表が
WILL CAN CLUBS	,
3. 国際調査報告の作成期間 国際調査報告の作成期間は、上記受理の日か く満了する期間である。	ら3箇月の期間又は優先日から9箇月の期間のいずれか遅
4. この通知書の写しは、国際事務局及び上記1の第	1 文が適用される場合には受理官庁に送付した。

権限のある職員

許 庁 長 官

名称及びあて名

日 本 国 特 許 庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915 TELO 3 - 3 5 9 2 - 1 3 O 8

日本国東京都千代田区霞が関三丁目4番3号 様式PCT/ISA/202(1998年7月)



SUPPLEMENTARY

PARTIAL EUROPEAN SEARCH REPORT

Application Number

under Rule 46, paragraph 1 of the European Patent EP 00 94 9897 Convention

		RED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document with inc of relevant passa		Relevant to claim	CLASSIFICATION OF THE APPLICATION (Int.CI.7)
х	PATENT ABSTRACTS OF vol. 1995, no. 09, 31 October 1995 (199 & JP 07 156564 A (MI INC;OTHERS: 01), 20 * abstract *	95-10-31)	2-5,9,10	C09D11/00 C09B25/00 C07D215/20
X	PATENT ABSTRACTS OF vol. 018, no. 462 (0 29 August 1994 (1994 & JP 06 145540 A (MI 24 May 1994 (1994-05 * abstract *	C-1243), H-08-29) ETSUBISHI KASEI CORP),	2-5,9,10	
				TECHNICAL FIELDS SEARCHED (Int.Cl.7)
				C07D C09D C09B
LACE	 OF UNITY OF INVENT	ION	1	
the requi	rements of unity of invention and relate	European patent application does not comples to severalinventions or groups of invention	y with	
The pres	sent partial European search report has pplication which relate to the invention	been drawn up for those parts of the Europ	ean	
	Place of search	Date of completion of the search		Examiner
1	MUNICH	4 June 2002	Wo.	lf, C
X:pa Y:pa do A:te	CATEGORY OF CITED DOCUMENTS rticularly relevant if taken alone rticularly relevant if combined with anot cument of the same category chnological background on-written disclosure termediate document	T : theory or princip E : earlier patent d after the filing d ther D : document cited L : document cited	ble underlying the ocument, but pub ate In the application for other reasons	ninvention lished on, or 1 3

(000,00)

2

ANNEX TO THE EUROPEAN SEARCH REPORT ON EUROPEAN PATENT APPLICATION NO.

EP 00 94 9897

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned European search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

04-06-2002

JP 07156564 A 20-06-1995 JP 3265093 B2 11-03-2 JP 06145540 A 24-05-1994 NONE	002
·	
nore details about this annex : see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82	

特 許 協 力 条 約

発信人 日本国特許庁(国際調査機関

光信人 日本国符計厅(国际調宜機関)		
出願人代理人	2000. 11. 0 1	
最上 正太郎		
あて名 として おして おして おして おして おして おして おして かいかい かいかい かいかい かいかい かいかい かいかい かいかい かい	PCT	
〒 107−0052	国際調査報告又は国際調査報告を作成しない旨 の決定の送付の通知書	
東京都港区赤坂一丁目8番1号 永谷シティプラザ201号	(法施行規則第 4 1 条) [PCT規則44.1]	
	(日.月.年) 31.10.00	
出願人又は代理人 の書類記号 F-1870	今後の手続きについては、下記1及び4を参照。	
国際出願番号 PCT/JP00/04973	国際出願日 (日.月.年) 26.07.00	
出願人(氏名又は名称) 三井(七学林・三	广会社	
1. 区 国際調査報告が作成されたこと、及びこの送付書とともに送付することを、出願人に通知する。 PCT19条の規定に基づく補正書及び説明書の提出 出願人は、国際出願の請求の範囲を補正することができる(PCT規則46参照)。 いつ 補正書の提出期間は、通常国際調査報告の送付の日から2月である。 詳細については添付用紙の備考を参照すること。 どこへ 直接次の場所へ The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22)740.14.35 詳細な手続については、添付用紙の備考を参照すること。		
2. 国際調査報告が作成されないこと、及び法第8条第2項(PCT17条(2)(a))の規定による国際調査報告を作成しない旨の決定をこの送付書とともに送付することを、出願人に通知する。		
3.		
4. 今後の手続: 出願人は次の点に注意すること。 優先日から18月経過後、国際出願は国際事務局によりすみやかに国際公開される。出願人が公開の延期を望むきは、国際出願又は優先権の主張の取下げの通知がPCT規則90の2.1及び90の2.3にそれぞれ規定されているよう、国際公開の事務的な準備が完了する前に国際事務局に到達しなければならない。 出願人が優先日から30月まで(官庁によってはもっと遅く)国内段階の開始を延期することを望むときは、個日から19月以内に、国際予備審査の請求書が提出されなければならない。 国際予備審査の請求書若しくは、後にする選択により優先日から19箇月以内に選択しなかった又は第Ⅱ章に打されないため選択できなかったすべての指定官庁に対しては優先日から20月以内に、国内段階の開始のための見手続を取らなければならない。		

名称及びあて名	権限のある職員	4 V	9356
日本国特許庁(ISA/JP)	特許广長官		
郵便番号100-8915			
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	電話番号 03-3581-1101 内紀	₹ 3	483

PCT

国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条) [PCT18条、PCT規則43、44]

出願人又は代理人 の書類記号 F-1870	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220) 及び下記5を参照すること。			
国際出願番号 PCT/JP00/04973	国際出願日 (日.月.年) 26.07.00 優先日 (日.月.年) 29.07.99			
出願人 (氏名又は名称)	三井化学株式会社			
国際調査機関が作成したこの国際調査 この写しは国際事務局にも送付される	を報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。 5。			
この国際調査報告は、全部で5	ページである。			
この調査報告に引用された先行打	支術文献の写しも添付されている。 			
1. 国際調査報告の基礎 a. 言語は、下記に示す場合を除く この国際調査機関に提出さ	(ほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。 れた国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。			
b. この国際出願は、ヌクレオチト この国際出願に含まれる書	、 で で で で で で で で で で で で で で で で で で で			
この国際出願と共に提出さ	れたフレキシブルディスクによる配列表			
□ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表				
□ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表 □ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述				
書の提出があった。 ■ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。				
2. 請求の範囲の一部の調査が	ぶできない(第 I 欄参照)。			
3. 区 発明の単一性が欠如している(第Ⅱ欄参照)。				
4. 発明の名称は 🗓 出願	賃人が提出したものを承認する。			
□ 次に	エ示すように国際調査機関が作成した。			
	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·			
5. 要約は 🗓 出願	人が提出したものを承認する。			
国際	欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により 調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこ 際調査機関に意見を提出することができる。			
6. 要約書とともに公表される図は、 第 図とする。	i人が示したとおりである。			
	人は図を示さなかった。			
□ 本図	は発明の特徴を一層よく表している。			

第Ⅰ欄	請求の範囲の一部の調査ができないときの意見(第1ページの2の続き)
佐第88 成しなか	条第3項(PCT17条(2)(a))の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作いった。
1.	請求の範囲は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。 つまり、
2.	請求の範囲 は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3.	請求の範囲は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に 従って記載されていない。
第Ⅱ欄	発明の単一性が欠如しているときの意見(第1ページの3の続き)
次に过	べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。
	別紙参照
	<i>771/∞</i> 1540.00
	• •
1. X	出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求 の範囲について作成した。
2.	追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追 加調査手数料の納付を求めなかった。
3.	出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4.	出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。
追加調査	手数料の異議の申立てに関する注意
×	追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。
	The state of the s

(第 I I 欄別紙)

請求の範囲1~8は「水に不溶の色素、水および樹脂を少なくとも主成分とし、エマルジョンを形成しているインクジェット記録用水系インクにおいて、黄色系色素を含有するインクジェット記録用水系インク」を共通の事項とし、上記黄色系色素が、一般式(1)で表されるキノフタロン化合物または一般式(2)で表されるピリドンアゾ化合物から選択されるインクの発明であり、

請求の範囲9,10は、上記キノフタロン化合物と基本骨格を同じくする化合物の発明であり、

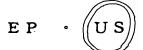
請求の範囲11~13は、上記ピリドンアゾ化合物の発明であり、

請求の範囲14,15は、上記キノフタロン化合物またはピリドンアゾ化合物で着色された樹脂粒子、それを分散した分散体の発明であると認められる。

調査の結果、上記共通の事項は、文献 JP, 10-251577, A (キャノン株式会社), 22.9月.1998 (22.09.98), 文献 JP, 9-176533, A (セイコーエプソン株式会社), 8.7月.1997 (08.07.97) に開示されているから、新規なものではなく、PCT規則 13.2 における特別な技術的特徴であると認めることができない。

そして、上記キノフタロン化合物とピリドンアゾ化合物の間には、共通する特徴的な化学構造が存在するものではなく、他に上記特別な技術的特徴となりうる共通の事項が存在するとも認められない。

そうしてみると、本件の発明の数は、上記キノフタロン化合物及びその用途に関する発明と、上記ピリドンアゾ化合物及びその用途に関する発明の2つであって、請求の範囲全てに共通する特別な技術的特徴は認められないから、請求の範囲1~15が、単一の一般的発明概念を形成するように連関している一群の発明であると認めることができない。



РСТ

国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条) [PCT18条、PCT規則43、44]

田願人又は代理人の書類記号 F-1870	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220) 及び下記5を参照すること。					
国際出願番号 PCT/JP00/04973	国際出願日 (日.月.年) 2	6.07.00	優先日 (日.月.年)	29.07.99		
出願人(氏名又は名称)	三井化学	株式会社				
国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。 この写しは国際事務局にも送付される。						
この国際調査報告は、全部で5	ページである。	. •				
この調査報告に引用された先行技	術文献の写しも添付	されている。				
1. 国際調査報告の基礎 a. 言語は、下記に示す場合を除く この国際調査機関に提出され	ほか、この国際出願 れた国際出願の翻訳	がされたものに基- なに基づき国際調査	づき国際調査を行 を行った。	った。		
b. この国際出願は、ヌクレオチド この国際出願に含まれる書面		含んでおり、次の配 ·	紀列表に基づき国	際調査を行った。		
この国際出願と共に提出され						
□ 出願後に、この国際調査機関 □ 出願後に、この国際調査機関			よる配列表			
□出願後に提出した書面による		The second secon		事項を含まない旨の陳述		
書の提出があった。 □ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。 □ まの提出があった。 □ □ □ □ □ □ □ □ □ □ □ □ □ □ □ □ □ □ □						
2. 請求の範囲の一部の調査が	できない(第I欄参	照)。				
 3.	る(第Ⅱ欄参照)。					
4. 発明の名称は 🛛 出願	人が提出したものを:	承認する。				
□次に	示すように国際調査	幾関が作成した。				
				·		
5. 要約は 🛛 出願	人が提出したものを	承認する。				
国際		出願人は、この国	国際調査報告の発達	削38.2(b)) の規定により 送の日から1カ月以内にこ		
6. 要約書とともに公表される図は、 第図とする。 □ 出願	人が示したとおりでる	ある 。	X なし			
· 出願	人は図を示さなかっ7	÷		·		
本図(は発明の特徴を一層。	よく表している。				

第1欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見(第1ページの2の続き)	
法第8条第3項(PCT17条(2)(a))の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について成しなかった。	作
1. □ 請求の範囲は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。 つまり、	
2. □ 請求の範囲は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、	`
3. 請求の範囲 は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に 従って記載されていない。	-
第Ⅱ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見(第1ページの3の続き)	
次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。	
Dulor +> m	
別紙参照	
1. X 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求 の範囲について作成した。	Ŕ
2. □ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、近加調査手数料の納付を求めなかった。	鱼
3. 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の糸付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。	力
	ļ
4. U 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。	戈
自加調査手数料の異議の申立てに関する注意 □ ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	
□ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。図 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。	

(第 I I 欄別紙)

請求の範囲1~8は「水に不溶の色素、水および樹脂を少なくとも主成分とし、エマルジョンを形成しているインクジェット記録用水系インクにおいて、黄色系色素を含有するインクジェット記録用水系インク」を共通の事項とし、上記黄色系色素が、一般式(1)で表されるキノフタロン化合物または一般式(2)で表されるピリドンアゾ化合物から選択されるインクの発明であり、

請求の範囲9,10は、上記キノフタロン化合物と基本骨格を同じくする化合物の発明であり、

請求の範囲11~13は、上記ピリドンアゾ化合物の発明であり、

請求の範囲14,15は、上記キノフタロン化合物またはピリドンアゾ化合物で着色された樹脂粒子、それを分散した分散体の発明であると認められる。

調査の結果、上記共通の事項は、文献 JP, 10-251577, A (キャノン株式会社), 22.9月.1998 (22.09.98), 文献 JP, 9-176533, A (セイコーエプソン株式会社), 8.7月.1997 (08.07.97) に開示されているから、新規なものではなく、PCT規則 13.2における特別な技術的特徴であると認めることができない。

そして、上記キノフタロン化合物とピリドンアゾ化合物の間には、共通する特徴的な化学 構造が存在するものではなく、他に上記特別な技術的特徴となりうる共通の事項が存在する とも認められない。

そうしてみると、本件の発明の数は、上記キノフタロン化合物及びその用途に関する発明と、上記ピリドンアゾ化合物及びその用途に関する発明の2つであって、請求の範囲全てに共通する特別な技術的特徴は認められないから、請求の範囲1~15が、単一の一般的発明概念を形成するように連関している一群の発明であると認めることができない。

心性态气 冷地。

THIS PAGE BLANK (188PTO)

発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl7 C09D11/00, C09B25/00, C09B29/42

調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. Cl' C09D11/00-11/20, C09B25/00, C09B29/42

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

CA (STN), REGISTRY (STN)

引用文献の					
カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	請求の範囲の番号			
X	JP, 11-131000, A (三井化学株式会社), 18.5月.1999 (18.05.99), 特許請求の範囲, 実施例1, 段落番号 (0017) ~ (0019), (ファミリーなし)	$1 \sim 5, 9,$ $10, 14,$ 15			
X	EP, 61667, A1 (バスフ・アクチエンゲゼルシャフト), 6. 10月. 1982 (06. 10. 82), 実施例&DE, 31 11648, A1&US, 4514226, A&JP, 57-16 7353, A	11~13			

|X| C欄の続きにも文献が列挙されている。

□ パテントファミリーに関する別紙を参照。

- * 引用文献のカテゴリー
- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す。「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日 以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行 日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する 文献(理由を付す)
- 「〇」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

- の日の後に公表された文献
- 出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論 の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明 の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以 上の文献との、当業者にとって自明である組合せに よって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 国際調査報告の発送日 16.10.00

31.10.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁(ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号 特許庁審査官(権限のある職員)

井上 千弥子

4 V 9356

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き).	関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
X	JP,8-34933,A(住友化学工業株式会社),6.2月. 1996(06.02.96),化合物No.8,(ファミリーなし)	11~13	
X	JP, 6-59510, A (三井東圧化学株式会社), 4.3月. 1994 (04.03.94), 実施例6 (ファミリーなし)	11~13	
A	EP, 749120, A1 (三井東圧化学株式会社), 18.12月.1996(18.12.96), 実施例&US, 5672462, A&JP, 9-58130, A	9, 10	
A	EP, 527049, A1 (三井東圧化学株式会社), 10. 2月. 1993 (10. 02. 93), 実施例&US, 5296445, A&US, 5359075, A&US, 5387686, A&JP, 5-39269, A	9, 10	
A	DE, 2210168, A1 (バーディッシェ・アニリン・ウント・ソーダ・ファブリク・アクチエンゲゼルシャフト), 6. 9月. 1973 (06. 09. 73), 実施例129&FR, 21748 88, A1&GB, 1413754, A1&JP, 48-1021 30, A	9, 10	
	And the state of t		
,			